毒品现场查缉

技术及应用

颜志国　邵　杰
成　诚　汤志伟　等编著

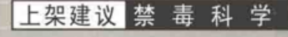


东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

DUPIN XIANCHANG CHAJI
JISHU JI YINGYONG

毒品现场查缉

技术及应用




ISBN 978-7-5641-5056-3
9 787564 150563
定价：39.00元

责任编辑 张绍来
责任印制 张文礼
封面设计 王 玥

毒品现场查缉技术及应用

颜志国　邵　杰　成　诚　汤志伟
陈建永　朱　弘　洪利军　编著

东南大学出版社
·南京·

内容提要

本书在国家“十二五”科技支撑计划《遏制毒品违法犯罪关键技术研究》专项中的“基于空间元素分布的快中子毒品探测技术研究”课题(课题编号:2011BAK04B05)和上海市科委“基于磁免疫分析的吸毒人员唾液快速检测技术研究”课题(课题编号:12231202900)的支持下,吸取以上项目的最新科研成果,以现场快速查缉和吸毒人员快速筛查为重点,对辐射成像、飞行时间谱、气味指纹、磁纳米免疫等技术的基本原理和设备进行了系统性的阐述。

全书共分9章,基本涵盖了目前毒品现场查缉的主流技术和设备,对毒品现场查缉技术体系进行了全景式的描述。

本书目标阅读人群为禁毒领域的科技工作者和高校相关专业的学生和教师。

图书在版编目(CIP)数据

毒品现场查缉技术及应用/颜志国等编著. —南京:东南大学出版社, 2014.7

ISBN 978-7-5641-5056-3

Ⅰ. ①毒… Ⅱ. ①颜… Ⅲ. ①毒品—刑事犯罪—刑事侦查—中国 Ⅳ. ①D924.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 143626 号

毒品现场查缉技术及应用

出版发行	东南大学出版社
社　　址	南京市四牌楼 2 号　　**邮编**　210096
出 版 人	江建中
网　　址	http://www.seupress.com
电子邮箱	press@seupress.com
经　　销	全国各地新华书店
印　　刷	兴化印刷有限责任公司
开　　本	700mm×1000mm　1/16
印　　张	16.25
字　　数	310 千
版　　次	2014 年 7 月第 1 版
印　　次	2014 年 7 月第 1 次印刷
书　　号	ISBN 978-7-5641-5056-3
定　　价	39.00 元

本社图书若有印装质量问题,请直接与营销部联系。电话(传真):025-83791830

前　言

随着国民经济的快速发展，社会物质生活水平不断提高，但与此同时精神文明建设却相对滞后，一些人精神空虚，丧失人生理想，在各种不良环境的影响下沾染了吸食毒品的恶习，由此导致的毒品犯罪活动也日益猖獗，损害了人民群众的身心健康，破坏了社会和谐有序发展，对国家经济安全和公共安全产生了严重威胁。有鉴于此，公安机关极为重视对毒品种植、毒品生产、毒品贩运、毒品吸食等犯罪活动的严厉打击。为了提高打击毒品犯罪的技术水平和设备保障水平，公安部牵头组织了毒品查缉的"十二五"科技规划，各省(自治区、直辖市)也相继出台了相关科技攻关项目，以支持毒品种植、生产、贩运、吸食等环节的毒品检测技术和设备的研究。

本书作者曾参加公安部禁毒局组织的"十二五"国家科技支撑计划禁毒专项的论证工作，负责禁毒科技技术现状报告和应用需求分析报告，并设计毒品查缉技术路线图，对"十二五"禁毒专项总体规划较为了解。本书在编撰过程中，关于中国毒品原作物种植和打击毒品犯罪国际合作方面参考了公安部禁毒中心的一些数据和资料；此外，本书在编撰过程中也参考了中国国家禁毒委员会组织编撰的近三年的《中国禁毒报告》，以上一并致谢。

本书第1章、第5章、第9章和附录A由颜志国撰写，第2章、第8章以及第6章1～6节由邵杰撰写，第3章由成诚撰写，第4章由汤志伟撰写，第6章7～9节由陈建永撰写，第7章由朱弘撰写，附录B由洪利军撰写，全书由颜志国、邵杰、成诚统稿。

作　者

2014年3月

目 录



1 毒品知识及禁毒现状

1.1 毒品知识

1.1.1 常见毒品

根据毒品来源分类可以分为传统毒品和新型毒品两大类。

传统毒品是指自然界植物体中含有的具有明显生理活性的毒品，可将植物的一部分直接吸食、饮用或通过简单的提取净化得到的含量较高的毒品。

新型毒品是相对海洛因、大麻和可卡因等传统毒品而言，主要指人工合成的精神类毒品，是由国际禁毒公约以及我国法律法规所规定管制的，直接作用于人的中枢神经系统，使人兴奋或抑制，连续吸食能使人产生依赖性的一类药品(毒品)。简单地说，新型毒品是利用两种或两种以上的化学物质，通过一系列的化学反应制造出来的毒品。

从摄入毒品方式来说，传统毒品多采用吸烟式、烫吸式或注射等方法吸食滥用，如海洛因、杜冷丁(哌替啶)可通过注射方式使用，鸦片、大麻一般采用烟吸的方式，海洛因和可卡因可通过烫吸的方式吸食。新型毒品吸食者多采用口服或鼻吸式，具有较强的隐蔽性，如大麻适用于吞服，K 粉多用鼻吸方式。

传统的毒品主要为麻醉药品，对人体的作用以“镇痛”、“镇静”为主，医疗上常用于减轻疼痛、治疗腹泻和镇咳。如鸦片、海洛因、吗啡及一些鸦片生物碱衍生物都具有这一功能。新型毒品对人体主要有兴奋、抑制或致幻的作用。服用后出现精神亢奋、心悸不安、颤抖、焦虑、失眠、头痛反应，在这些反应之前会有短暂的欣慰感，药效消失后，吸食者会产生疲劳、无力、不快甚至心律不齐等反应。

常见毒品性状及其对人体的危害参见附录 A。

1.1.2 吸食毒品对人体生理和心理的影响

1) 生理影响

吸毒对身体具有毒性作用和戒断反应。毒性作用是指过量使用药剂或过长时

间用药对身体的一种伤害作用，通常表现为组织病理变化和有机体的功能失调。毒品中毒的主要特征有嗜睡、感觉迟钝、幻觉、运动失调、妄想、定向障碍等。戒断反应是长期吸毒产生的一种严重和具有潜在致命危险的身心损害，通常在突然终止用药或减少用药剂量后发生。许多吸毒者在没有经济来源购毒、吸毒的情况下，或死于严重的身体戒断反应引起的各种并发症，或由于痛苦难忍而自杀身亡。戒断反应也是吸毒者戒断难的重要原因。长期吸食毒品将对神经系统产生不可逆转的损害，导致最突出的精神障碍是幻觉和思维障碍。

毒品对身体的毒性作用导致身体器官受损，甚至引起其他疾病，如肺炎、急慢性肝炎、各种皮肤病、脑损害、心脏及肾脏功能衰竭、中毒性精神病、败血症等。吸毒者一旦停止吸毒，会产生多种身体上的不适，如腹痛、肌肉疼痛、流涕、焦虑、流泪，一般人无法忍受这种痛苦，所以使用者会对毒品产生依赖。毒品的生理依赖是指长期使用毒品后，习惯了吸毒后的感觉。他们需要补充新的毒品，一旦戒断毒品将使他们遭受到难以忍受的生理反应。吸毒者对不同种类的毒品依赖程度也不太一样。所有毒品中戒断反应最大的属海洛因。海洛因的药力一般持续 8～12 h，吸毒者如果不能继续吸食毒品，一般会产生下列反应：不断流鼻涕，大汗淋漓，皮肤奇痒难忍，严重痉挛，肠胃不适，瞳孔放大，产生双幻影。接着过一段时间，吸毒者会进入痛苦的退瘾过程，戒断反应也随之加深，直到达到高潮。戒毒过程中会浑身抽搐，一切原先缓慢的生理过程突然加速，体温、血压、呼吸和新陈代谢发生极大变化，心跳加速，不断呕吐和腹泻，涕泪交加，令戒毒者饱受折磨。

吸食大量毒品时，会导致呼吸衰竭，危及生命。此外，吸食毒品容易产生幻觉，诱发精神分裂症。

最初滥用毒品的方式是用口鼻吸食，而如今吸食毒品的方式有很多种，如口吸、鼻吸、口服、注射等。其中注射要用到注射器、针头，共用注射器会使使用者感染其他疾病，如肝炎、艾滋病等。注射毒品方式有两种，一种是静脉注射，其最大危害是注射阿片类毒品，造成多方面的严重后果：不洁注射导致感染各种疾病，如细菌性心内膜炎、破伤风、败血症、横断性脊髓炎，并极易传染乙肝、丙肝等血清型肝炎。不洁注射是传播艾滋病毒的重要途径。静脉注射毒品，最容易引发吸毒过量死亡。另一种是肌肉或皮下注射毒品，注射部位的皮肤可能出现脓肿、感染、色素沉着、疤痕硬结等症状。据世界卫生组织统计，因为使用不洁注射器而感染乙型肝炎、丙型肝炎的吸毒者，感染率为 22%～68%，吸毒人群中的艾滋病病毒感染者和病人占现有艾滋病病毒感染者和病人总数的 44.3%，经注射吸毒感染的途径在艾滋病传播的途径中排列第一。这也间接导致了艾滋病的蔓延。

大部分吸毒者身体虚弱，他们无法从事正常的社会工作。如果不能有效地控制毒品贩运，打击毒品吸食，社会发展和国家安全得不到足量优质的智力资源和劳



动力资源的支撑，将严重阻碍经济、文化发展，对国家安全造成重大威胁。鸦片战争以后，中国近半个世纪的积贫积弱已经充分地说明了这一点。

2）心理影响

吸食毒品不仅影响人的身体素质，对人的心理也有极大的伤害。

吸毒者第一次吸食毒品一般会有很多情况，但都是出于某种动机。在动机的背后，吸毒者有着共同的特征，即存在人格缺陷。比如，轻信他人、盲目跟从、没有主见、逆反心理强，对人事非常敏感，当遇到困难、受到打击时很容易产生消极情绪，也找不到方法处理自己的情绪，这类人特别容易受毒品药物的诱惑，希望借助毒品麻醉自己逃避现实。毒品对吸毒者的人格影响表现在以下几个方面：

(1) 认识特征方面：吸毒者看问题会变得极端化，遇到不想面对的只看到对自己有利的方面，而忽视对自己有害的方面。这种特殊的病态选择导致他们产生错误的是非观。

(2) 情感特征方面：吸毒者的各种情绪（如忧虑、敌意、焦虑、恐怖、紧张、偏执等）相对于正常人变化大。

(3) 意志特征方面：吸毒者的意志特征两极化。在以毒品为目的时，吸毒者呈现的是积极的态度，不管遇到什么，他们会全力以赴甚至违法犯罪得到自己想要的毒品或用于购买毒品的金钱。在这一方面他们甚至是顽固的、偏执的。然而，在对抗毒瘾方面，吸毒者的意志力非常薄弱、自控力减弱、不能坚持，甚至抵触戒毒，形成了一种病态的意志缺乏。在这方面他们往往不能积极面对自己遇到的困难，性格非常脆弱。这种人格变异的最终结果会使得他们不能真实地面对现实、面对自我，并将自己封闭在自我的世界，使吸毒恶习更加不能停止。

大部分吸毒者吸毒后的心理会发生很大的变化，与普通人不同的方面主要表现在：不负责任、撒谎、欺骗，如没有经济来源的青少年吸毒者，为了获取毒品他们不得不以欺骗、撒谎的方式向家长要钱；吸毒者由于在心理上发生变化，他们不能感受正常人的情感，对人冷漠无情，心中只想着与毒品有关的事，并且在毒瘾发作时为了获取毒品不惜伤害他人；吸毒者一旦习惯了围着毒品转的生活，即使违法犯罪内心也缺乏内疚感和罪恶感，更不会为此感到羞耻。他们的生活也会变得没有目标、毫无信心，以寻找毒源满足吸食为生活的全部重心。

毒品之所以“毒”就是因为所有吸食它的人，都在不知不觉中上瘾，而上瘾后难以戒断，从而对毒品产生身体依赖和心理依赖。身体依赖可以通过药物和强制戒毒办法消除。最困难的是消除心理依赖。因此，吸食毒品上瘾，不仅意味着个人前途的毁灭，而且也给家庭和社会治安带来极大的隐患。

1.2 我国毒品犯罪的特点

根据《中华人民共和国刑法》(以下简称我国《刑法》)第357条的定义,毒品是一种使人形成瘾癖、形成依赖的麻醉药品和精神药品,包括国家规定管制的鸦片、海洛因、吗啡、甲基苯丙胺(冰毒)、可卡因、大麻等药物。有121种麻醉药品和130种精神药品在《麻醉药品及精神药品品种目录》中已经列明。毒品按出现时间顺序分为传统种类和新型品种,传统毒品包括鸦片、海洛因等出现较早的阿片类毒品,目前也比较流行。新型毒品出现较晚,主要有冰毒、摇头丸等人工化学合成的致幻剂、兴奋剂类毒品,20世纪末开始在我国歌舞娱乐场所中流行。其中,在麻醉品走私中占主要地位的是海洛因。因为海洛因具有快速的舒适感,作用相当于吗啡的5倍,是吸毒者迫切需求的毒品。图1.1所示的是公安部门缴获的一些毒品。



图 1.1 公安部门缴获的毒品

1.2.1 毒品来源及贩运情况

目前,世界上有四大"毒窟",即四大毒品产区。一是位于东南亚老挝、泰国、缅甸3国的三角地带,从20世纪60年代起就被称为"金三角"。这里山路崎岖,环山绕岭,交通不便,人烟稀少,总人口不到100万。这样的环境和地理位置使得该区域成为种毒和贩毒的最佳区域。所以,这里是东南亚最大的罂粟种植地,并以生产鸦片闻名。二是鸦片种植与"金三角"不相上下的"金新月",它位于中亚、西亚的阿富汗、巴基斯坦、伊朗3国的接壤地区,因地形而得名。由于该地区生产的海洛因纯度较高,所以在西方的毒品市场非常畅销。第三大产地则位于南美洲哥伦比亚、秘鲁、玻利维亚和巴西所在的安第斯山和亚马逊地区,20世纪70年代起被称作



"银三角"。世界上最大的可卡因产地就在秘鲁，它每年所产古柯达 6 万 t 以上，位居世界第一。该地区有大量的人参与古柯种植、加工、贩运和贸易。他们的收入也比普通人高。最后一个毒品产区便是黎巴嫩的种了满地罂粟的贝卡谷地，如今的黎巴嫩已变为海洛因制造和转销的重要中心。

近年来，国际贩毒集团的毒品犯罪活动日益猖獗，吸毒、贩毒已成为跨国界的活动，毒品转运及交易在世界上许多国家都存在。这也给国际刑警提出了更高的要求。据国内新闻报道，2005 年至 2008 年，云南边防总队与邻国禁毒执法部门，如缅甸国家肃毒委员会、缅甸内政部、泰国警方、老挝警方以及缅北特区地方政府等进行国际合作开展国际禁毒执法有 32 次，共抓获 219 名犯罪嫌疑人，侦破了多批跨国贩毒案。2008 年 6 月，该总队与缅甸掸邦第一特区政府合作，在缅甸截获了运毒车辆多辆，毒品鸦片缴获量达 110 kg。2011 年 10 月 5 日，"华平号"和"玉兴 8 号"两艘中国货船在湄公河"金三角"地区水域遭到武装人员劫持，13 名中国籍船员被残忍杀害，并被抛尸水中。这起案件手段极其残忍，危害十分严重，影响特别恶劣。在党中央、国务院的高度重视下，在公安部领导的直接指挥下，经过 10 个多月艰苦卓绝的努力，成功侦破了"10・5"湄公河惨案，摧毁了特大武装贩毒集团，维护了我国法律的尊严，彰显了我国政府保护公民生命财产安全的坚定决心和能力水平。

2011 年，"金三角"毒品走私量出现上升的趋势，罂粟种植也慢慢出现回升势头，并进一步带动了毒品贸易的发展。大量毒品流向泰国、老挝、越南和中国。2009 年泰国警方在"金三角"搜缴了 2 700 万粒摇头丸，2010 年搜缴 4 000 万粒，而在 2011 年仅仅 8 个月就搜缴了3 280万粒，该地区毒品交易明显上升。2011 年以来，泰国警方缴获大量海洛因、摇头丸、冰毒、鸦片。根据统计，泰国国内染毒者有 130 万人，平均每千人中 19 人染毒，毒品禁吸禁贩任务艰巨，泰国毒品犯罪集团的跨国毒品贩运对我国遏制毒品犯罪的态势产生了重大威胁，禁毒斗争形势严峻。《2013 年中国禁毒报告》表明，2012 年全国共破获毒品刑事案件 12.2 万起，抓获毒品犯罪嫌疑人 13.3 万名，同比分别上升 19.8%和 18.1%；缴获各类毒品45.1t。其中，海洛因 7.3t、冰毒类毒品 16.2t、氯胺酮 4.7t、大麻 4.2t。2013 年以来，我国以目标案件侦办为龙头，以打击制贩毒团伙和网络为重点，推动全国缉毒侦查打击能力和水平的提高，破获公安部毒品目标案件 303 起，抓获犯罪嫌疑人4 431名，缴获各类毒品 5 022.5 kg，占全国缴获量的 15.1%，收缴枪支 173 支、子弹 1 830 发，涉案汽车 678 辆、房产 14 处、黄金 14.5 kg，扣缴毒资 2.29 亿元，打掉一大批跨国、跨境、跨区域的制贩毒团伙和网络，摧毁一大批制贩毒通道，毒品犯罪高发态势得到有效遏制。

目前，境外毒品对中国的影响呈现"多头入境、全线渗透"的格局，境外毒品对

中国的影响很大。全球毒品交易分布图如图 1.2 所示,颜色越深,该地区毒品交易越活跃。

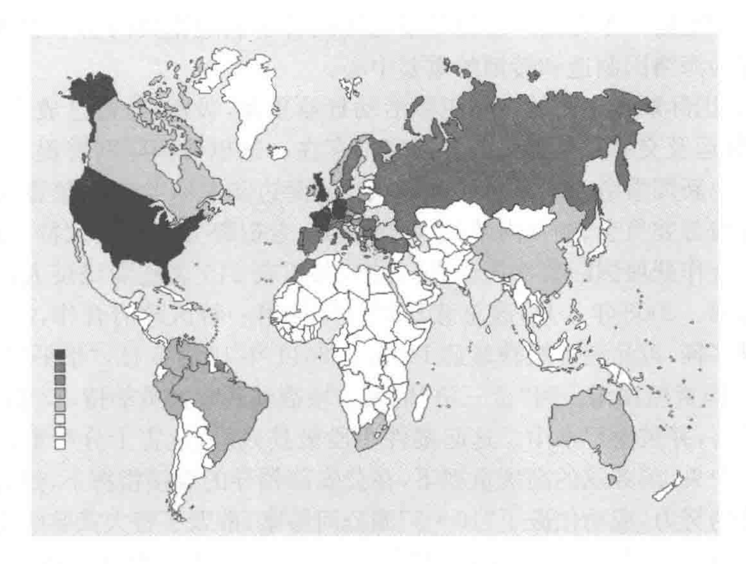


图 1.2　全球毒品市场分布图

我国已经成为境外毒品犯罪集团毒品中转地。境外毒品犯罪集团从我国过境贩毒,使得我国的吸毒区域从西南边境地区不断向全国各地蔓延、发展,使我国成为毒品的一个消费地。在西南境外,拥有 70 多万亩罂粟种植区的"金三角",其鸦片产量超过 400t,拥有 90 多个毒品加工厂,其生产加工能力较强。"金三角"地区毒品对中国有比较突出的渗透作用,武装贩毒、大宗贩毒、外流贩毒活动相当猖獗。不仅海洛因渗透在加剧,冰毒也成为该地区毒品对中国渗透的增长点。在中国西北境外,阿富汗的毒品对中国的潜在威胁和现实危害也在不断扩大,尤其是在中亚地区活动频繁出现,如民族分裂势力和宗教极端势力等为了筹集资金而走上了贩毒的道路,严重威胁了中国安全和边疆稳定。在东南沿海境外,一些贩毒组织经过中国将冰毒、摇头丸等毒品贩往日本、韩国等国,在此过程中造成毒品在中国的逗留和存在,他们甚至直接将摇头丸等新型毒品贩入中国。在中国东南沿海地区,制贩冰毒、摇头丸犯罪活动也比较突出,并向三种类型发展:分散型、流动型和隐蔽型。在国内生产的冰毒等毒品不仅出境走私,还销往国内市场。所以国内消费的冰毒、摇头丸既有来自"金三角"和东南沿海境外的,也有国内生产制造的,这种局面加大了新型毒品的治理难度。图 1.3 所示为我国易制毒化学品流通途径。



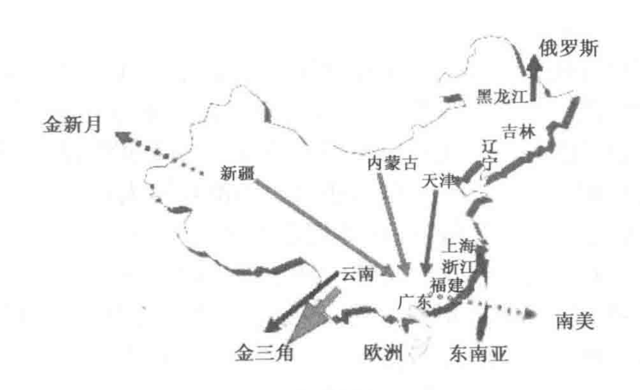


图 1.3 我国易制毒化学品流通途径示意图

1.2.2 我国吸毒人群的特点

200 多年前,鸦片第一次由葡萄牙人从土耳其运输到我国。考虑到鸦片的某些药物疗效,清政府当时允许鸦片入境并提供给医疗方面作救死扶伤之用。1840 年鸦片战争爆发之后,帝国主义列强更加肆意地向我国输入鸦片,使毒品在我国迅速蔓延,当时的中国人民深受其害。历代的统治者虽然颁布过许多禁毒令,但在地方利益集团和国外势力的干扰和压迫下,收效甚微。中华人民共和国成立以后,进行了大约 3 年的禁毒斗争,使得烟毒祸害基本根除,也实现了林则徐虎门销烟未能完成的夙愿,我国在世界上一度被称为无毒之国。20 世纪 80 年代以后,随着改革开放,国门打开,国际贩毒组织又开始对我国进行渗透,我国的毒品问题又开始出现。

国际因素与国内因素的存在使得毒品问题越来越复杂,我国吸毒现象也受国际毒品蔓延的影响。禁毒专家指出,中国吸毒人群在膨胀,其增长速度达到每年 15%甚至更高,吸毒方式和毒品种类也趋于多元化。据调查[1],截至 2012 年底,全国累计登记吸毒人员 209.8 万名,其中滥用阿片类毒品人员 127.2 万名,滥用合成毒品人员 79.8 万名,分别占 60.6%和 38%;2012 年全国新发现登记吸毒人员 30.5万余名,依法查获有吸毒行为人员 54.9 万人次,依法处置强制隔离戒毒 20.2 万余名,依法责令接受社区戒毒、社区康复 13.6 万余名。吸毒人员中男性占据大部分,占总数的 85%以上。这些吸毒人员的年龄大多分布在 18 到 45 岁之间。他们吸毒的种类不仅包括传统毒品,而且出现了新种类如 K 粉等。很多吸食者认为新型毒品不像传统毒品的毒瘾那么重,在身体依赖方面不明显,对身体伤害也较小,由于以上错误认知,很多年轻人沾染上了新型毒品,吸毒人群的年龄出现年轻化趋势。根据相关统计,20 岁左右的年轻人吸食毒品占吸毒总人群的 80%以上,



全国的禁毒形势相当严峻。

导致吸毒人群年轻化的原因之一是青少年是易受毒品迫害的人群，青少年正处于生理心理发育阶段而且具有强烈的好奇心，自我控制能力不强，对事物的认识不够清楚，心理防线也比较脆弱，此阶段他们对朋友的信任也极强，很多吸毒者开始吸毒绝大部分是由朋友介绍的。一些不法分子瞄准年轻人性格冲动、追求刺激等特点，利用欺骗、胁迫、引诱等手段迫使他们走上吸毒之路。吸毒会带来身体和心理上的双重崩溃。对于青少年这个特殊时期来说，毒品阻碍了青少年身体和心理上的成长，更会导致他们失学、辍学、退学，从而毁掉他们的将来。这样的例子比比皆是。一旦毒瘾发作，吸毒者就会完全失去理智，失去自我控制能力，当缺少获取毒品的资金时，往往会做出无可挽回的犯罪行为。

由吸毒引起的青少年心理问题给青少年社区矫治服务中心和社会工作带来了新的任务。服务中心要帮助他们在心理上战胜毒瘾，以防戒毒人员再次吸毒。一些吸毒人员由于吸毒被家庭和亲友抛弃，同时，他们还要面对来自社会上各方面的歧视。这样更容易导致吸毒者本身情绪的消极化和自暴自弃，甚至心理扭曲。戒毒中心在心理方面要加强疏通指导，帮助他们建立正确的人生观，在生理上要加强体能培训，做康复劳动，改善身体健康状况。

随着毒品问题的复杂和严重程度的增加，慢慢出现了一种以贩养吸的吸毒贩毒形式。据统计，毒品贩运涉案人员中，吸毒者占总数的60%以上。随着我国对毒品犯罪打击力度的增强，毒品犯罪分子也不断改变自己的手段来规避风险。他们的运毒手段也在不断变化。他们通过雇佣不相干的人运输毒品来逃避公安情报部门的侦查，将人和毒、资金三者分离，借助物流或者公共交通输送到目的地。除了现实中的交易，他们还借助发达的网络虚拟世界来发布毒品交易信息。

毒品犯罪分子自己滑向罪恶的深渊，还影响、连累甚至迫害了亲朋好友，带坏了社会风气。首先，吸毒严重影响家庭的稳定。一旦家庭中出现了吸毒者，会使家庭背上沉重的经济负担，甚至会导致家破人亡。吸毒者的情绪欠稳定，往往会造成家庭暴力，导致婚姻破裂，使得吸毒者更加放纵，不能自拔。一些吸毒者会把毒瘾传染给亲朋好友，许多案例发现吸食者第一次接触或吸食毒品都来源于兄弟姐妹或亲属，甚至出现全家吸毒的恶劣情况，直接导致家庭走向灭亡。父母吸毒严重影响下一代的生理和心理健康，无论是从经济物质来说还是教育和心理上来讲，对孩子的成长都是一种缺失，不利于青少年的健康成长。其次，吸毒者对社会也造成了严重的负面影响。由于生理上的虚弱使得瘾君子缺乏劳动能力，影响社会生产力。吸毒者无心工作，毒瘾发作时工作效率极其低下甚至不能正常工作，创造的社会财富极少，甚至不能创造。毒品价格昂贵，吸毒和戒毒均要消耗大量社会财富。每年中国在禁毒和毒资的直接消耗方面损耗达 2 000 亿元之巨，与 1998 年的特大洪水



的经济损失不相上下。最后，毒品蔓延也对社会治安产生严重威胁。长期吸食毒品需要大量资金，吸毒者无法承受，毒瘾发作时就会不择手段实施盗窃、抢劫、卖淫甚至杀人等违法犯罪行为，给社会治安造成严重危害。除此之外，他们用尽各种方式，如欺骗、威胁、引诱将其他人引到吸毒道路，以贩养吸，导致了毒品不断蔓延。事实证明，吸毒已经成为诱发犯罪、危害社会治安的重大根源之一。

1.2.3 我国毒品犯罪的特点

与其他刑事犯罪不同，毒品犯罪存在特殊性，这些特殊性对禁毒斗争的必需性起了决定作用。第一，毒品犯罪具有极大的顽固性。吸毒者对毒品产生的依赖和毒品给人体造成的病理学改变是顽固的，一旦发作难以控制。这也成了毒品犯罪最基础的特点。第二，毒品犯罪是一种交易活动，存在于经济网络中，它具有稳定性。与其他商品不同的是，毒品作为一种特殊药物，使吸毒者即所谓的消费者一直不会减少。第三，毒品销售网络具有自我补偿能力。毒品贸易受价格规律的支配，在运作上一直随经济规律发展。第四，“以贩养吸”的毒品交易模式已成为我国毒品的主要扩散方式。据研究，一名吸毒者如果想要满足自身的吸毒消费需求，他必须建成稳定的3～6个接受他毒品的人组成的销售网络。这种模式的普遍性使得毒品犯罪连续不断、越来越多。

除了以上特点，毒品犯罪还具有国际化性质，我国毒品主要来源是境外的毒品发源地。在我国出现的毒品中，绝大部分是境外毒品走私到中国，还有境外毒品集团把中国作为毒品的中转地。据调查，近年来查获的海洛因大部分来自境外，主要来自缅甸，“金新月”的毒品也会经过新疆到达我国。此外，向我国境内慢慢渗透的还包括俄罗斯等地区的毒品。近年来，我国东北境外的某邻国开始大规模地种植、制造毒品，直接对我国构成威胁，成为了我国的新毒源。从国外过境到我国的贩毒组织主要是境外黑社会贩毒集团，从破获的贩毒案件看出，涉及大批量精制海洛因案件一般与国际贩毒集团有直接或间接关系。

司法实践也表明，单人小量的零星毒品贩运或小规模的非法种植毒品原植物在毒品犯罪中所占比例不大，共同实施犯罪是主要的形式。造成这种形式的原因，主要是毒品贩运的距离一般较远(由偏远地区贩运到人口密集地区，境内外的交易)，把毒品当做“商品”成功销售出去的过程也相对复杂，所以承担的风险也非常大。另外，毒品贩运的量一般只靠一人是有困难的，需要其他人的协助。我国的共同涉毒犯罪存在以下几种不同的形式。首先是一些贩毒集团专门从事走私贩毒，甚至形成庞大的犯罪组织，在毒品交易期间互相勾结，长期以贩毒为生。除了贩毒集团以外，还存在一些小的团体，尽管没有贩毒集团庞大，但他们也是专门从事毒品买卖，并且小团体中各有分工，组织计划非常严谨。这股力量是我们禁毒工作中

很大的障碍。此外还存在大量的小批量零售商贩，他们没有组织性和严密性，相对松散，但这类商贩分布较广，不容易一网打尽。此外还存在一种较地域化的形式，这类团伙一般由家庭成员或亲朋好友共同参与贩毒事件。这个团伙的参与者一般来自同一个地方，地域性尤为突出，也构成了一种普遍存在的新形式。

随着社会的发展，现在的科学技术也越来越发达。虽然科学技术给我们带来了方便，但一些不法分子也会将先进的科学技术用于危害人类。毒品犯罪分子利用各种各样的现代技术手段贩运、走私毒品。汽车、火车、轮船、快艇、飞机等现代化交通运输工具为他们提供了方便，他们通过陆、海、空三线，全方位、立体化地进行走私、贩运毒品活动。在贩毒活动中，互联网、移动电话、传真机等高科技手段也为毒贩通信联络提供了方便。据报道，在毒品贩运中，犯罪分子不仅采用了传统手法携带毒品（如体内藏毒），而且采用了现代化科技手段进行各种伪装或隐藏，如根据毒品特性采用物理、医学、现代工业化、电子等高科技手段。

毒品犯罪与刑事犯罪也有密切关系，因为走私和贩卖毒品可以获得很高的利润，黑市海洛因毒品的价格远远高于同等重量的黄金价格。据统计，吸毒者每月至少需要消耗 1 万元来满足对毒品的需求，这是普通人不能承受的。为了购买毒品，吸毒者会通过盗窃、抢劫、卖淫等手段获得资金。吸毒者精神状态的改变也会使他们对法律失去敬畏，自身精力旺盛，与吸毒圈内人结成帮派，久而久之就会形成犯罪团伙和黑社会，黑社会和毒品联系在一起属于刑事犯罪集团。美国等外国的黑手党，也都参与贩毒。随着贩毒、吸毒的人越来越多，这种黑社会慢慢扩大，也就构成了社会最大的威胁，即刑事犯罪。

随着毒品交易越做越大，毒品的泛滥直接危害人民的身心健康，并给经济发展和社会进步带来巨大威胁，日趋严重的毒品问题已成为全球性的灾难。

1.3 我国禁毒工作进展

1.3.1 毒品犯罪打防控流程

现有的毒品查缉技术必须完全覆盖毒品植物种植、生产、流通、使用等全部环节，涉及毒源种植情况监测、毒品生产加工检测、毒品贩运检测以及吸毒行为检测，所使用的技术手段和方法涉及的学科门类非常宽广，属于物理、化学、计算机、医学等多学科最先进科研成果的交叉集成应用，如图 1.4 所示。

毒品犯罪是世界各国共同面临的一个社会问题。早在 2000 年，我国发布的《中国的禁毒》的白皮书中就把禁毒作为事关中华民族兴衰存亡的大事来看。近期，各地公安禁毒部门为深入推进打击毒品犯罪活动，营造和谐稳定的社会环境，



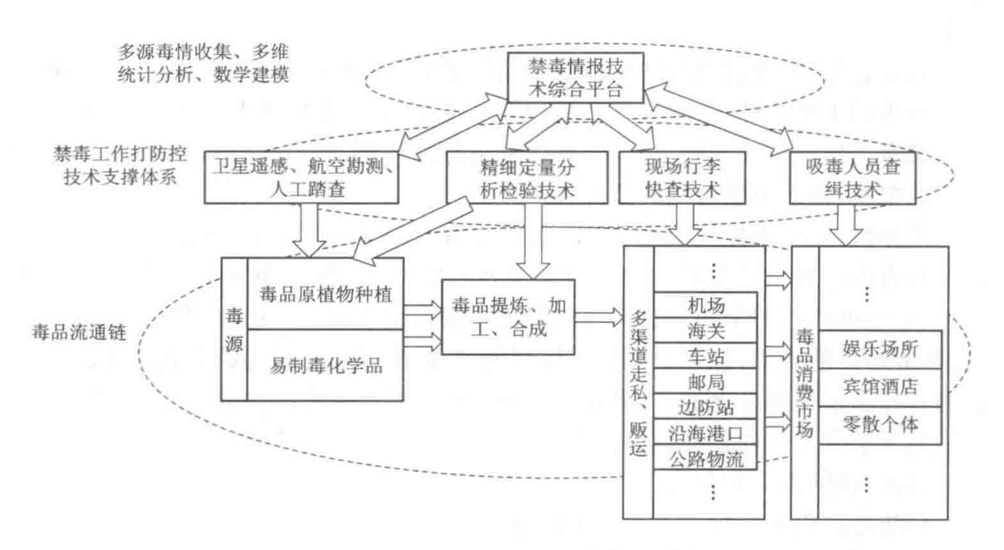


图 1.4　毒品犯罪打防控全流程示意图

广泛深入开展了打击地下制毒犯罪活动，破获了一批制贩毒案件，有力地打击了社会上贩毒分子的嚣张气焰，有效净化了社会环境。毒品打击行动不是暂时的，是一个长期的艰苦的斗争过程，国家公安部门要再接再厉，坚决抑制毒品犯罪的再起势，实现禁毒工作的长远发展。

多年来，我国政府以“禁绝毒品”为根本目标，制定并实施了一系列方针、政策，对防范毒品危害、遏制毒品蔓延起到了重要的作用。坚持“四禁”并举、预防为本、严格执法、综合治理的禁毒工作方针，坚持减少毒品需求与减少毒品供应并重，严厉打击走私、贩卖、运输、制造和非法种植毒品原植物等毒品违法犯罪活动。综合运用法律、行政、经济、教育和医疗等多种手段，动员和组织全社会力量参与禁毒斗争，综合治理毒品问题。

1.3.2　基础建设

我国要从禁毒基础建设抓起，只有把基础打好了，我国的禁毒工作才能持续进步。

首先，明确禁毒基础建设的主要内容、指导思想和任务目标。

主要内容：禁毒基础工作是指为禁毒工作的打防控和禁毒专业队伍建设提供支撑、保障的工作。各级禁毒部门要建立学习制度，有计划地组织广大民警学习政治理论，并作为培训的重要内容。掌握情报信息，牢固树立“情报导侦”、“信息主导”的理念，切实把情报工作作为重要的基础工作来抓，努力提高侦查破案水平；对涉毒人员的个人信息和家庭信息足够了解，清楚掌握行业管理、阵地控制等基础



业务。

指导思想：坚决遵循“禁吸、禁贩、禁种、禁制”四禁并举、预防为本、严格执法、综合治理的工作方针，坚决打击毒品犯罪与减少吸毒危害相结合，采取有力措施，促进禁毒工作的长远发展进步，为有效解决毒品问题、维护社会和谐稳定打下更加坚实的根基，创造更加有利的条件。

任务目标：全面加强禁毒的宣传教育工作，坚持政府主导与社会参与相结合，抓好对青少年和高危人群的禁毒宣传教育；建立打击毒品犯罪的工作机制，派出所、镇综治办应针对全镇毒品犯罪实际情况制订相应的工作计划；严格加强精神药品、麻醉药品的管理，加强公共娱乐场所的管理；禁毒信息化建设全面推进，禁毒工作的科技含量得到显著提升；全社会禁毒工作的参与性得到加强，党委政府和有关部门关于禁毒工作的责任得到落实。

其次，预防毒品的危害。

预防毒品危害包括以下几个方面的工作：

1）社会预防

（1）建立全社会的心理预防机制。

（2）建立高危人群和重点环境的专门预防机制。

（3）建立、完善对吸毒人员的帮戒挽救机制。

（4）建立高效、严厉的打击毒品犯罪的特殊打防机制。

（5）建立、健全禁毒综合治理的统筹协作机制。

2）家庭教育

家庭教育的重要内容应是反毒、防毒的教育，使每个家庭真正了解毒品的危害以及吸毒的严重后果，先从家庭给予足够的重视。提升家庭反毒、防毒的社会责任感。家庭要采取防范措施，达到保护其成员不受毒品侵蚀的目的。总之，家庭预防是抵御毒品最普遍、最有效的第一道防线。只要家庭成员具有整体意识，对亲人怀有浓浓的亲情，关心家庭成员的生活，就能及时发现和洞察家庭成员的吸毒苗头，并给予坚决制止。

3）学校教育

正如公安部禁毒局发布的《2013年中国禁毒报告》中指出的，2013年禁毒预防取得新成效的成功之处在于以“青少年和合成毒品”为重点，努力推进禁毒宣传教育工作常态化，全面提升了“全民禁毒宣传月”的声势和影响力，积极探索了禁毒宣传教育工作新规律，有效提高了广大人民群众特别是青少年抵御毒品侵害的能力。学校要认真贯彻“预防为主”的原则，育人、育才、育德并重。要将“禁毒教育”作为重要的教学课程，使学生真正理解该门课程的重要性。教师利用案例、图片使学生真正认清毒品危害，学生能时时刻刻自觉地加以防范。学校应将禁毒教育的责任落实到每一位任课教师和班主任。学校要进一步建立良好的校纪、校风，使学生在



优良传统、优良秩序、优美环境、优质教育中健康成长。尤其加强关注问题学生,不能采取强硬措施教育他们,在尊重他们的同时关心爱护他们。学校门卫要严格控制社会闲散人员入校,更要严防有吸毒劣迹的人入校。

就个体而言,沾染毒品的诱因很多,预防吸毒的措施也不少,但归根结底,预防吸毒的关键还在于自己。只有从我做起,从现在做起,自律自爱,珍惜生命,远离毒品,才能够切实保护自己不被毒品所害。

个人预防吸毒,主要是不断提高自身的综合素质和能力,筑起抵御毒品侵袭的铜墙铁壁。青少年预防吸毒应该要求自己对自己负责,清楚毒品危害,控制自己。不要盲目猎奇,好奇心不要太重;不要为了寻求刺激吸毒;拒绝进入吸毒场所,拒绝与吸毒者交友;不接受涉毒人员馈赠的食品,更不要与贩毒人员有任何牵连。

除了教育戒毒人员自身应注意的问题外,我们还要对戒毒人员进行矫治。要通过灵活多变的手段,细致耐心的工作,采用心理矫治、思想矫治、管理矫治和综合矫治多种方式,多方面给戒毒人员提供积极力量,使他们更有信心和希望,社会、国家、家庭协力帮助戒毒人员迎接新的未来。

1.3.3 机制建设

禁毒基础建设得到完善,各级各单位要深入开展禁毒斗争,强力打击吸毒贩毒行为。

(1) 领导要高度重视,周密部署,切实加强组织领导。一把手要亲自挂阵,亲自研究部署,亲自督促检查,确保专项行动顺利进行。

(2) 加强情报信息工作,切实把情报工作作为重要的基础信息来抓,大大提高侦查破案水平。可以指定专门的情报管理办法,对提供有效情报的人员提供身份保密和高额的奖金;完善毒品犯罪嫌疑人员数据库,提高发现和控制能力;完善吸毒人员信息数据库建设,摸清吸毒人员的底细。

(3) 严格执法,深入开展禁毒严打战役。禁毒部门的领导和民警要梳理和落实科学发展观,树立正确的政绩观,除了加强思想教育和严格自律之外,关键是要建立和完善禁毒工作的绩效评价标准、考核制度和奖惩制度,以形成正确的政绩导向。禁毒工作成效怎么样,群众最有评判权和发言权,要自觉地把群众满意不满意作为衡量禁毒工作成效的根本标准。

(4) 明确“政府统一领导、有关部门各负其责、社会广泛参与”的禁毒工作和保障机制。毒品问题是一个复杂的社会问题,禁毒是一项社会系统工程,是全社会的共同责任。通过禁毒立法,明确国家机关、社会团体、企事业单位以及其他组织和公民的禁毒责任,有利于各级政府、有关部门和全社会更加积极主动地履行禁毒职责和义务,充分发挥各自职能作用,共同开展禁毒斗争。

(5) 积极参与和推进国际禁毒合作。积极推进境内外、多区域、多部门合作，拓展禁毒执法空间。

(6) 掌握禁毒主动权，将发达的科学技术运用到禁毒工作中。

减少毒品犯罪最主要的还是减少毒品需求，从根源上抑制毒品的传播。

为了减少国内毒品的供给和流通，就要堵截境外毒品，在各省内查获毒品，切断毒品通道。堵源截流在全国禁毒工作中起到了重要作用，所以禁毒工作的首位理应是堵源截流，根据当前禁毒斗争形势的需要，我们要继续坚持贯彻“四禁并举，堵源为上”的原则，不断深化对堵源截流工作的认识，不断增强做好堵源截流工作的紧迫感和责任感，为堵源截流工作提供强有力的保障。

此外，要加强对吸毒人员的管理再教育工作。对吸毒人员的再教育场所建设，不仅注重设施的有效配备，还要注重戒毒人员的心理活动。通过细致的思想工作和心理辅导，使他们从心理上彻底戒掉毒瘾，增强自控力并杜绝复吸。

1.3.4 法规建设

近年来，全国法院认真贯彻落实国家禁毒法律和政策，始终把打击毒品犯罪作为刑事审判工作的一项重要任务，依法严惩毒品犯罪分子，为公民身心的健康、社会环境的净化、社会的和谐稳定作出重要贡献。但是，由于国内外各方面因素的影响，我国的禁毒形势仍然十分严峻。人民法院一定要担起责任，从民族兴衰和国家安危的高度出发，深刻认识惩治毒品犯罪的重要性和紧迫性，认真贯彻刑事诉讼法、执行刑法和禁毒法的有关规定，坚持“预防为主，综合治理，禁种、禁制、禁贩、禁吸并举”的禁毒工作方针，贯彻宽严相济的刑事政策，充分发挥刑事审判职能，严厉打击严重毒品犯罪，积极参与禁毒人民战争和综合治理工作，有效遏制毒品犯罪发展蔓延的势头。

《中华人民共和国禁毒法》已由中华人民共和国第十届全国人民代表大会常务委员会第三十一次会议于 2007 年 12 月 29 日通过，自 2008 年 6 月 1 日起施行。为了进一步加强毒品犯罪案件的审判工作，依法惩治毒品犯罪，最高人民法院于 2008 年 9 月 23 日至 24 日在辽宁省大连市召开了全国部分法院审理毒品犯罪案件工作座谈会。座谈会在前期座谈会精神的基础上，根据最高人民法院统一行使死刑案件核准权后毒品犯罪法律适用出现的新情况，适应审理毒品案件尤其是毒品死刑案件的需要，对最高人民法院“关于全国法院审理毒品犯罪案件工作座谈会纪要”(即“南宁会议纪要”)、有关会议领导讲话和有关审理毒品犯罪案件规范性文件的相关内容进行了系统整理和归纳完善，同时认真总结了近年来全国法院审理毒品犯罪案件的经验，研究分析了审理毒品犯罪案件中遇到的新情况、新问题，对人民法院审理毒品犯罪案件尤其是毒品死刑案件具体应用法律的有关问题达成共

识。纪要包括以下几个方面：

(1) 毒品案件的罪名确定和数量认定问题。

(2) 毒品犯罪的死刑适用问题。

(3) 运输毒品罪的刑罚适用问题。

(4) 制造毒品的认定与处罚问题。

(5) 毒品含量鉴定和混合型、新类型毒品案件处理问题。

(6) 特情介入案件的处理问题。

(7) 毒品案件的立功问题。

(8) 毒品再犯问题。

(9) 毒品案件的共同犯罪问题。

(10) 主观明知的认定问题。

(11) 毒品案件的管辖问题。

(12) 特定人员参与毒品犯罪问题。

(13) 毒品案件财产刑的适用和执行问题。

另外，其他发文中也有对毒品犯罪的相应惩处，根据我国《刑法》第三百四十七条规定：走私、贩卖、运输、制造毒品，无论数量多少，都应当追究刑事责任，予以刑事处罚。走私、贩卖、运输、制造毒品，有下列情形之一的，处十五年有期徒刑、无期徒刑或者死刑，并处没收财产：

(1) 走私、贩卖、运输、制造鸦片一千克以上、海洛因或者甲基苯丙胺五十克以上或者其他毒品数量大的；

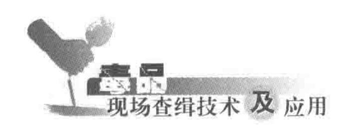
(2) 走私、贩卖、运输、制造毒品集团的首要分子；

(3) 武装掩护走私、贩卖、运输、制造毒品的；

(4) 以暴力抗拒检查、拘留、逮捕，情节严重的；

(5) 参与有组织的国际贩毒活动的。

由此可看出，贩卖、走私毒品的刑事责任非常重大。随着禁毒系统的成熟，对毒品犯罪嫌疑人的惩处规定也在变化着。上海毒品犯罪最新处罚标准针对毒品犯罪量刑，把毒品数量作为基础，综合考虑毒品的种类、犯罪频率、犯罪的组织形式等因素，依法确定应当判处的刑罚。无论如何变化，我国的基本刑事政策依然是宽严相济。2010 年 2 月，最高人民法院印发了《关于贯彻宽严相济刑事政策的若干意见》(以下简称《意见》)。《意见》第 11 条规定："要依法从严惩处累犯和毒品再犯。凡是依法构成累犯和毒品再犯的，即使犯罪情节较轻，也要体现从严惩处的精神。尤其是对于前罪为暴力犯罪或被判处重刑的累犯，更要依法从严惩处。"全国法院依法严惩严重毒品犯罪和毒枭、职业毒犯、累犯、毒品再犯等主观恶性深、人身危险性大、危害严重的毒品犯罪分子以及具有将毒品走私入境，多次、大量或者向多人



贩卖毒品等情节的毒品犯罪分子。对其中罪行极其严重、依法应当判处死刑的，坚决依法判处。最高人民法院对报请核准死刑的毒品犯罪案件，凡符合判处死刑标准的，坚决依法核准。

人民法院对被告人量刑时，坚持区别对待，做到该严则严，当宽则宽，宽严适度，罚当其罪。对于具有自首、立功等法定从宽处罚情节的，依法体现政策，给予从宽处罚。这种区别对待，充分体现了宽严相济刑事政策和罪刑相适应原则的要求，有利于分化瓦解犯罪，教育、改造大多数毒品犯罪分子。

禁毒工作是一项事关全球各国人民身心健康的事业，毒品犯罪更是对各国经济和社会安全产生重大影响，是国际刑警组织重点打击的对象，联合国也建立了相关机构部署协调全球各国打击毒品犯罪事宜，如图 1.5 所示。其中，麻管局秘书处仅就实质问题向麻管局报告工作。

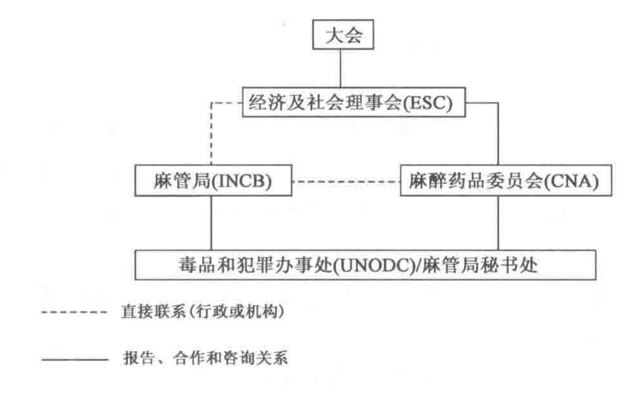


图 1.5　联合国禁毒机构

2 毒品查缉技术体系

毒品查缉涉及的技术十分广泛,可概括为物品(人体)藏毒现场快查技术、吸毒人员快速甄别技术、毒品溯源技术、禁毒战略区域化特性研究相关技术等[2]。

2.1 物品(人体)藏毒现场快查技术

针对人体和物品藏毒的查缉技术可以分为成像式[3]、非成像式(谱图式)、生物查缉技术等几类。

2.1.1 成像式查缉技术

基于成像机制的物品检查主要用于对常量毒品的查缉,广泛采用的是X光成像技术。在实际应用中,X光透射成像设备大规模应用于机场、车站、地铁、码头、海关等各种通关式场所。X射线技术能提供物体组成物质的两个重要参数:密度和有效原子序数,但单能X射线无法同时提供这两方面的信息。在应用中发现,单能X光透射成像技术对金属管制工具等识别力较强,但对低原子序数的毒品和爆炸物等有机物和生活日常消费品的识别力不足。为了弥补这个缺陷,双能式X光成像技术已经开始得到逐步推广。双能式X光成像技术能够同时获取物品有效原子序数和密度两方面的特征信息,可以有效区分金属管制物和有机物。X射线高、低能量的选择对物质的分辨能力的提升至关重要。在物品查缉中,双能式透射成像和背散射成像的组合应用是今后设备研发的趋势。目前实际工作中主要使用的是X光二维成像技术,基于CT技术的三维成像也开始在民航等行业得到应用。不同于传统的X光成像,CT成像可以得到隐藏物品的三维空间信息,更为直观方便。

相对于传统的X射线投影成像技术而言,X光背散射成像技术辐射量更小,工作主要采用拍片式机制,安全高效,可用于人体藏毒检查,完成一次全身扫描仅需要几秒钟。安检系统通过对被检对象进行X射线扫描,并计算测量出X射线遇到被检物体散射光子的密度,最终通过显示屏以类似照片的清晰图像展现出结果。这种利用康普顿散射效应的背散射技术是目前X射线安检系统中检测有机物最有效的技术。背散射成像具有较高的分辨率,飞点扫描技术可大大降低安检系统在生成图像时对被检对象及周边环境所产生的辐射量。这是背散射成像技术与透

射成像技术相比的巨大优势。X光背散射成像技术提供的图像画面清晰，可疑危险物呈亮白色，极易辨识，这不仅可缩减安检时间，提高效率，提高生产力，同时还能减轻员工工作量。

美国有害辐射防护协会认为，在所有同类技术中，背散射X射线安检扫描是最为安全的一项技术，它发射的X光小于坐飞机所受的辐射，就算长期频繁经背散射X线扫描，人体也不会受到任何有害的影响。目前，国内双流机场已经开始日常使用，在脸部和隐私部位进行了遮蔽和模糊化处理，保护了隐私权。此外，国外也在进行毫米波技术在机场人体藏毒查缉方面的试用。

2.1.2 非成像式查缉技术

在非成像式查缉方式中，主要采用的技术有离子迁移谱技术、中子技术、γ射线技术、气敏传感器技术、拉曼光谱技术、荧光共轭聚合物技术等。其中，离子迁移谱技术以其检测精度高、检测对象范围广、反应速度快被广泛应用于毒品微粒的痕量检验。

离子迁移谱以被测物质的离子迁移时间的差别来进行离子的分离定性。同化学、比色等方法比较，离子迁移谱属于一种物理检测方法，稳定可靠，灵敏度高，测量精度可以达到纳克级，对待测物的选择性好，抗干扰能力强，能够同时对多种被测物完成取样和分析；与色谱、质谱等分析仪器相比，离子迁移谱体积小，预热和响应时间短，使用方便，可以现场检测以及长期在线检测，尤其适用于毒品、爆炸物、化学战剂和大气污染物等易挥发有机化合物的痕量探测。

传统X射线检测方法只能作为海关进出口物品和机场、车站、码头等包裹的基本检测，它不能确定某一个物体内部的物质成分。毒品和其他违禁物品中的N、C、O等多种元素在含量和比例上与无害物质中的相应元素有着显著差别，只要测出这几种元素的比例就可判断出毒品是否存在。由于中子感生瞬发γ射线分析技术可以进行元素分析，中子法检测毒品具有天然的优势。

除此之外，气敏传感器技术具有对气态的毒品物质的广谱响应性，得到的是毒品混合气体分子整体的“指纹信息”，响应速度快，对毒品种类查缉范围大，可以对混合气态毒品进行查缉。

毒品的状态有气态、液态、固态，从检测场景上来说有常量和痕量检测，目前，尚无哪种技术能够满足全场景式毒品查缉需要，今后设备研发的方向应该是多种查缉技术的集成应用。

2.1.3 生物查缉技术

生物查缉技术主要使用蜜蜂、警犬等进行毒品查缉。美国、德国、法国、英国等发达国家早在数年前就训练侦察蜂用于机场、海关缉毒。2005年至2007年，云南



省公安厅禁毒局与中国科学院西双版纳热带植物园合作，完成了“侦察蜂训练、储备和目标安全识别技术”的相关研究，基本上掌握了训练侦察蜂的相关技术。但是在实际操作中，非专业人员难以掌握训练侦查蜂的技术，人工训练侦察蜂所需时间较长，加之蜜蜂寿命短，难以满足实际应用需求。

早在20世纪60年代，警犬就被用于毒品查缉工作。采用警犬缉毒具有机动灵活、快速高效的特点。但随着犯罪分子贩运毒品手段多样化、隐蔽化，警犬缉毒显现出一定不足，如对人体藏毒、液体中毒品的查缉存在困难等。

2.2 吸毒人员快速甄别技术

目前实战中使用的吸毒人员查缉技术主要有人体生物样本分析技术和瞳孔、脑电等生理参数分析技术。

2.2.1 人体生物样本分析技术

对吸毒嫌疑人进行甄别的人体生物样本分析技术包括体液分析技术、毛发分析技术和呼吸气体分析技术三大类。其中，以体液分析技术应用最广。体液分析技术，指的是对人类尿液、汗液、血液、唾液等体液中的代谢物进行分析以确定其中是否含有毒品成分的生化分析技术，主要有生物芯片技术、免疫分析技术、色谱技术、质谱技术、毛细管电泳分析技术等。免疫分析法是利用抗原-抗体的特异性结合来选择性识别和测定抗体或抗原待测物，对干扰物不产生免疫，因此具有高度的选择性和敏感性，与色谱法相比，不需要复杂的样品前处理程序，简单快速。

目前，国内的免疫测定技术在准确性和可靠性方面还需要进一步提升，一般只用于毒品筛选分析。通过免疫分析为阳性结果的样品还需要借助色谱-质谱联用技术进行确证。

在体液检测领域，色谱-质谱联用技术、生物芯片技术和微流控芯片技术成为目前毒品查缉科研人员的研究热点。

体液采集技术在实际应用中存在着样本采集过程缺乏监督、样本易受污染、样本预处理耗时久等不便。因而，基于呼吸气体分析技术的吸毒人员甄别技术在一些临时突发性现场检查任务中得到应用。

2.2.2 瞳孔、脑电等生理参数分析技术

我国目前对吸毒人员的检测主要基于对检测对象尿液或血液的常规生化分析，这种检测方法需要一定条件的实验室和较长的检测时间，检测成本也较高，体液提取时样本的真实性、可靠性无法保证。

目前,在禁毒工作中,基于瞳孔对光的应激反应和脑电诱发电位分析技术开始得到应用。吸毒人员和未吸毒人员在瞳孔光应激性如瞳孔收缩开始时间、最大收缩幅度、最大收缩速率、扩张速率和时间等方面都有很大不同。

瞳孔对光的反射特征可以作为吸毒人员预筛选的一个参考。事实上,瞳孔的功能仅仅是脑功能的一部分,研究表明,吸毒人员的脑电波也不同于常人。从统计学上看,海洛因吸毒所致的脑损伤是明显的:吸毒史越长的人,α 波越少甚至消失,θ 波出现得越来越多,直到重症者出现 δ 波。

采集脑自发电位、诱发电位和瞳孔数据,并对它们进行相关性及动力学综合分析,在此基础上,进行判别技术研究,可以实现对吸毒人员的定性甄别。

2.3 毒品溯源技术

毒品分析检验技术主要以薄层色谱(TLC)、高效液相色谱(HPLC)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)及毛细管电泳(CE)等为代表的谱学方法为主,依靠配备大型精密仪器和专业技术人员的实验室分析获取准确可靠的分析结果。关于利用谱学仪器对毒品进行分析的方法广泛见于各类相关文献中,其操作流程和结果分析也基本实现了标准化。因而,谱学方法是目前国际公认的毒品确认方法。

2.3.1 薄层色谱技术

大多数毒品的成分比较复杂,合成毒品中间产物比较多。薄层色谱法就是一种既能够实现对毒品进行分离,又能够对毒品进行分析的有效方法。该方法将固定相涂布在金属或玻璃薄板上形成薄层,用毛细管、钢笔或者其他工具将样品点染于薄板一端,之后将点样端浸入流动相中,依靠毛细作用令流动相溶剂沿薄板上行进行色谱展开。薄层色谱法成本低廉、操作简单,可以用于对样品的粗测、半定量分析等。

2.3.2 色谱-质谱联用技术

目前气相色谱-质谱联用技术在复杂混合物的分析,特别是毒品的分析方面应用非常广泛。气相色谱就好像是质谱仪的“进样器”,首先分离样品,分离后以纯物质的形式进入质谱仪。在质谱仪中通过对被测样品离子的质荷比的测定,把离子按质荷比分开而得到质谱图,通过样品的质谱等相关信息,可以得到样品的定性定量结果。这种方法能够对毒品进行有效分离,而且可以获得可靠的定性分析结果。因此,色谱-质谱联用分析法广泛地应用于毒品分析,如体内、体外的毒品分析,对大麻、吗啡、苯丙胺类兴奋剂等多种毒品及其吸食者的可疑尿样、血液、胃、肝甚至指甲中的代谢物进行检测。



液相色谱是一种色谱分析法,该方法是以液体为流动相引入了气相色谱的理论和技术发展而来的。通过样品中各组分在色谱柱中液相和固相的溶解度不同而导致分配系数的差别进行分离。气相色谱对样品有两个要求:沸点低,易汽化。当毒品样品分子结构中带有一个或多个羟基、氨基和羧基等极性基团时(比如苯丙胺类兴奋剂),由于样品的极性大、挥发性低、对热不稳定,无法直接进行气相色谱的分离和下一步质谱的分析,给气相色谱法的应用带来困难。与气相色谱相比,高效液相色谱在分离挥发性差、热不稳定的样品时就会获得比气相色谱法更为满意的结果,具有更广的适用范围。

2.3.3 毛细管电泳技术

毛细管电泳技术是近年来发展起来的分析方法,是继气相色谱和高效液相色谱后又一种有力的分离分析技术。该技术以毛细管为分离通道,以高压直流电场为驱动力,根据样品中各组分之间迁移速度和分配行为上的差异而实现分离。与传统分离分析方法相比,它可分离多种溶质,具有灵敏度高、分辨率高、速度快、样品用量少、成本低、分离模式多等优点,因此非常适用于非法毒品缴获物的分析。尤其是对于不挥发、热不稳定和强极性的药物,由于气相色谱分析较困难,而高效液相色谱对组成复杂的杂质又缺少足够的分辨率,此时毛细管电泳技术的优越性就更为显著。另外,在合成毒品过程中,会产生对映体化合物,虽然可通过气相色谱和高效液相色谱技术对其进行分析,但需要衍生化和使用昂贵的特殊色谱柱,而毛细管电泳技术可以高效、低成本地解决这一问题。

2.4 禁毒战略区域化特性研究相关技术

2.4.1 卫星遥感毒情分析技术

我国通过十余年的罂粟遥感监测技术研究,已经形成了完善的监测能力,并有效监测了“金三角”地区的罂粟种植情况。从 1999 年开始,中国科学院遥感应用研究所把“毒品植物遥感监测技术研究”纳入到中国科学院“知识创新工程”的科技创新体系之中,进行科技攻关。2005 年 4 月,国家禁毒办依托中国科学院遥感应用研究所建立毒品原植物遥感监测研究中心,开展毒品原植物遥感监测技术的研究。课题组完成了“十一五”科技支撑课题“毒品原植物遥感监测技术”,研制了毒品原植物罂粟的遥感监测技术,并成功应用于国家的“天目”行动和缅北地区罂粟种植遥感监测行动,配合国家禁毒办的相关禁毒工作。

目前急需将遥感技术用于阿富汗地区的监测。由于阿富汗地区与缅甸等地区

的环境条件差异巨大，需要研究开发适合阿富汗环境特点和毒品种植特征的遥感监测方法。禁种大麻是我国禁毒工作中禁种罂粟之外的另一项重要工作内容。大麻是目前全球滥用最严重的毒品，发展大麻植物遥感监测技术的需求十分迫切。

2.4.2 数学建模技术

现代政府决策与犯罪治理过程中，已经开始越来越多地采用数学建模技术。禁毒战略区域化实现的建模研究，是适合我国目前毒品犯罪治理的一项技术，可使禁毒资源发挥最大效用，增强禁毒政策的量化操作性。建立犯罪系统的数学模型是其中的关键，需要准确把握模型中目标函数、变数、函数关系、约束条件、灵敏度分析等内容，并且充分考虑模型分析研究的复杂性和不确定性，选择可靠的犯罪统计规律与参变量。

目前我国毒源信息和吸毒人员信息等毒品情报信息库建设正在逐步完善，在此基础上对各地区毒情进行量化分析，将所研究的问题规范化和系统化，找到统一的方法和尺度去分析和评价区域毒品犯罪和禁毒策略，有助于提高宏观战略选择和微观问题控制。

数学建模理论作为数学领域的重要研究内容，在国内外已经日臻成熟。我国在系统分析方法、模型选择、仿真分析等方面取得了一系列重要成果和良好结果，各项研究基本达到了世界先进水平。

2.4.3 多维信息融合技术

传统的数据融合是充分利用传感器资源，通过合理支配与使用各种传感器及人工观测信息，依据某种优化准则或算法组合各种空间和时间上的互补与冗余信息，产生对观测对象的一致性解释和描述。其目的是通过对信息的优化组合来导出更多的有效信息并综合，以完成为决策和评估而进行的信息处理过程。随着信息技术的发展和普及，信息获取、综合分析和处理以及信息应用已经深入各行各业和社会的各个方面，为人们提供决策支持。

在多信息源、多平台和多用户系统中，数据融合起着至关重要的处理和协调作用，它不仅保证了数据处理系统各单元与汇集中心间的连通性与及时通信，还使原来由操作人员和情报分析人员完成的许多功能均由数据处理系统快速、准确、有效地自动完成。

目前我国毒品情报信息库建设正在逐步完善，大量毒情信息的聚合，伴随着的视频、音频、文本、图像等大量异构数据，基于毒情数据的信息融合技术，是毒情统计分析的重要支撑。多维信息融合技术包含了统计推断与估计理论、智能计算与识别、数据关联、异步信息融合和异类信息融合、态势评估等多方面内容。

3 中子及拉曼技术

毒品贩运的途径和形式繁多,尤其是对大型货运车辆、复杂货物夹藏毒品等情形,缺乏有效的毒品查缉技术,很难进行定位、定性、定量分析。众所周知,毒品的主要组成元素是C、H、O、N,所以确定被查物质是否是可疑的毒品可以通过检测这几种元素的含量比例来确定。中子探测的优点是中子具有极强的穿透力,C、H、O、N等目标元素的中子活化γ射线的能量很高,很容易被探测出来,因此可以利用这一技术来攻克大型货运车辆毒品检查的难题。

因为毒品、爆炸品等其他违禁物品中的C、H、O、N等多种元素在含量和比例上与无害物质中的相应元素有着显著差别,所以判断违禁品是否存在只需测出这几种元素的比例即可。而中子感生瞬发γ谱分析技术则可以进行元素分析,因此中子探测技术是检测毒品、爆炸品等违禁物品的一种理想的方法[4]。

20世纪70年代,利用中子探测方法进行元素分析就已经出现。美国马里兰大学DICK DUDDEY教授是最早研究并使用中子俘获瞬发γ谱分析技术的。这种方法称为PGNAA(Prompt Gamma Neutron Activation Analysis),比γ射线吸收法优越很多。在70年代初到80年代末的研究主要是利用热中子俘获瞬发γ射线,即(n, γ)反应,但PGNAA法的缺点是对煤中的主要元素如C和O的测量是困难的,因此到了90年代人们试着利用非弹反应(n, n′γ)产生的瞬发γ射线解决C和O的测定以及其他难于用PGNAA法测定的问题。1987年,美国Tsahi Gozani首先提出利用14 Mev快中子与物质的非弹反应(n, n′γ)产生的γ射线进行元素分析,即所谓的PINAA(Prompt Inelastic Neutron Activation Analysis)法,但后来美国的Arthur N. Thorpe利用中子发生器产生的快中子分析了煤,发现用14 Mev快中子只对C和O分析有利,而其他元素的峰计数却不明显,所以对于其他元素,还得依靠热中子俘获γ射线来分析,即(n, γ)反应。

1999年,Western Kentucky University的Michael D. Belbot和George Vourvopoulos等人研制出基于脉冲调制的中子煤质元素分析器样机,并到现场进行了试验,取得了较满意的结果。该样机采用了BGO探测器和D-T型脉冲调制式中子发生器。后来他们利用这项技术发展了PELAN系统并开展了检测爆炸物的实验研究,通过C/O和C/N比来判断有无爆炸物的存在。在此基础上,他们又开发研制了中子成分分析系统,进行毒品等违禁物品检测,仍使

用 BGO 探测器和 D-T 型脉冲调制式中子发生器。由此可以看出，到 20 世纪 90 年代末，利用中子感生瞬发 γ 射线进行元素分析已进入(n, γ)反应与(n, n′γ)反应的联合应用阶段。

目前国外在安检中应用中子方法的主要有 TNA(Thermal Neutron Analysis)技术和 PFTNA(Pulsed Fast-Thermal Neutron Analysis)技术。美国的 Ancore 公司已经研制出了基于 TNA 技术的 SPEDS(Small Parcel Explosive Detection System)系统和 VEDS(Vehicular Explosive Detection System)系统。Ancore 公司还研制出了基于 PFTNA 技术的 ACI(Ancore Cargo Inspector)系统，可以自动、高效地检测出爆炸物、麻醉剂、酒精饮料和其他一些有害物质。此系统可用于海关、机场、车站等地方的安全检测。

国内已有一些科研单位利用 14 MeV 中子对隐形爆炸物系统进行开发研究，取得了一些实验室成果。

3.1 中子介绍

3.1.1 中子的发现

1920 年，欧内斯特·卢瑟福首先提出了中子存在的可能性。卢瑟福假设，一种原子的相对原子质量同其原子序数的差别可以用原子核中存在的电中性粒子来解释。他认为，这种电中性的粒子是由一个电子环绕一个质子构成。

1931 年，德国物理学家瓦尔特·博特和赫伯特·贝克尔发现用钋的高能 α 粒子轰击铍、硼或锂这些较轻的元素，会产生一种贯穿力极强的辐射。开始他们认为这种辐射是 γ 射线，但是未知辐射比任何已知 γ 射线贯穿力都强，而且实验结果很难用 γ 射线来解释。1932 年，伊雷娜·约里奥-居里和弗雷德里克·约里奥-居里在巴黎发现，如果用这种未知辐射照射石蜡和其他富含氢的化合物，就会释放出高能质子。虽然这个结果同高能 γ 射线一致，但细致的数据分析表明未知辐射是 γ 射线的假说越来越牵强。

1932 年，英国物理学家詹姆斯·查德威克在剑桥大学进行了一系列的实验，证明 γ 射线假说站不住脚。他提出这种新辐射是一种质量近似于质子的中性粒子，并实验证实了他的理论。这种中性粒子被称作中子。

3.1.2 中子的特性

中子呈电中性，其质量为 $1.674\,928\,6\times10^{-27}$ kg，比质子的质量稍大，自旋量

子数为 1/2，磁矩以核磁子作衡量单位为－1.913 042 75。自由中子是不稳定的粒子，可通过弱作用衰变为质子，放出一个电子和一个反中微子，平均寿命为 896 秒。中子是费米子，遵从费米-狄拉克分布和泡利不相容原理。中子属于重子类，由两个下夸克和一个上夸克构成，是个复合粒子。本文对中子物理特性如稳定性和 β 衰变、自由中子与束缚态中子的衰变等不再详述，可自行查阅相关资料。

3.1.3 中子的分类

通常中子根据其温度或者能量进行分类，较常见的划分如下：

1) 超冷中子

冷中子通过与温度只有几 K 的物质(比如固体氘或者超流体液氦)发生非弹性散射后可以得到超冷中子，其能量小于 3×10^{-7} eV。

2) 冷中子

把热中子冷却到极低温度即得到冷中子，比如液氢或液氘。这样的冷中子源一般放置在研究反应堆或散裂中子源的减速剂里。冷中子源对于中子散射试验非常重要。冷中子的能量在 5×10^{-5} eV 至 0.025 eV 之间。

3) 热中子

热中子是符合麦克斯韦-玻耳兹曼分布并且其最可几动能约为 $kT=$ 0.025 3 eV (4.0×10^{-21} J)的自由中子，对应这一动能的速率约为 2.2 km/s。

4) 中能中子

能量介于快中子和热中子之间的中子称为中能中子。这种中子的能量在 1 eV至 10 eV 之间。

5) 快中子

快中子是在核裂变反应中产生的自由中子，其动能可以达到1 MeV (1.6×10^{-13} J，对应的速度约为 14 000 km/s，相当于光速的 5%)。

6) 聚变中子

氘-氚(DT)聚变反应产生能量较高的中子，动能为14.1 MeV，对应的速度相当于光速的 17%。这些中子是快中子能量的近 10 倍。

7) 高能中子

高能中子是加速器轰击靶子或高能宇宙射线轰击大气层所产生的次生粒子，其能量比快中子高得多，有的高能中子可以拥有数十焦耳的动能。它们具有极强的电离性能，比 X 射线和质子更能造成细胞的损伤和死亡。

采用的氘-氚(DT)反应产生 14.1 MeV 中子，属于快中子或聚变中子的范畴，通常快中子的提法在文献与引用中较多，故本文也称作快中子。

3.1.4 中子的探测

中子的探测(Neutron Detection)是指对中子的数目和能量的测量。在核能的利用、放射性同位素的产生和应用核物理研究中都需要进行中子的探测,然而中子本身不带电,不会引起电离等作用,且中子磁矩与电子之间的磁相互作用概率极低,不能引起原子的电离和激发。因此中子的探测是通过中子同原子核的相互作用,对反应的产物进行探测。

中子的探测的基本方法有:

1) 核反冲法/反冲质子法

中子与原子核进行弹性碰撞,并把部分能量传递给反冲核,反冲核可使周围物质电离或激发,可以达到探测中子的目的,该方法常用于探测快中子。反冲核能量 E_A、入射中子能量 E_a、反冲角度 Φ、反冲核质量数 A 的关系为:

$$E_A=\frac{4A}{(A+1)^2}E_a\cos^2\Phi$$

当 $A=1$ 时,反冲核获得的平均力最大,所以通常用氢核(^1H)来作为反冲粒子探测中子,也称为反冲质子法。实践中,常在计数器中充以含氢的气体,或以含氢的固体做成计数器的入射窗口,通过测量反冲质子的数目和能量分布可测定出中子的数目和能量。

2) 核反应法

中子和原子核反应之后,可以利用(n, a)反应或(n, p)反应产生带电的 α 粒子或质子来探测中子。用得较多的反应是$^{10}B(n, a)^7Li$。将 BF_3 气体封入正比计数器,中子反应产生的 α 粒子引起计数。另一种是利用中子的重核裂变反应,导致重核裂变,释放出约 170 MeV 的能量,这些能量主要分配给裂变的碎片,由裂变碎片产生的强电离作用探测中子。裂变分为无阈裂变和有阈裂变,分别用来探测热中子和快中子。

3) 核活化法

有些原子核可以俘获中子而带有放射性,放射性核衰变过程释放出 β 粒子或 γ 射线。只要选择半衰期合适的生成核,就可通过测量 β 粒子或 γ 射线来探测中子。通常用一片适当材料的薄膜置于中子流中,再用计数器测量它的放射性强度。

3.2 核反应法

3.2.1 伴随 α 粒子法

隐藏在大型货物内的毒品被其他各类物质所包围,毒品探测系统需要具有空



间分辨能力。有多种方法可以实现空间分辨，通常采用多个探测器组成的探测器阵列。由于单个探测器截面大小会影响这种方法的空间分辨能力，因此存在内在的矛盾：单个探测器截面小，空间分辨能力强，计数统计性却较差；单个探测器截面大，计数统计性好，空间分辨能力却较弱。

伴随 α 粒子成像(API)技术是在快中子分析法(FNA)的技术基础上发展起来的，它不存在这样的内在矛盾。如图 3.1 所示，以核反应 $T(d, n)^4He$ 产生的快中子为探针，其能量达到 14 MeV，能激发出许多种原子核的 γ 射线。

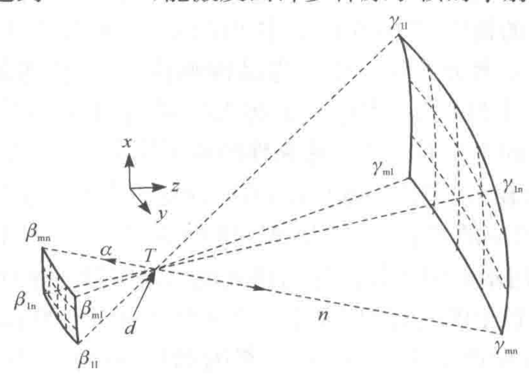


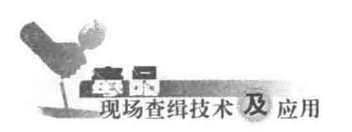
图 3.1　伴随粒子法示意图

伴随 α 粒子成像技术中，产生快中子的核反应 $d+T\to{}^4He+n$ 产生的 14 MeV 中子及其伴随 α 粒子(^4He 核)是一对同时、同地事件，当入射的氘核能量比较低时，α 粒子和中子沿相反方向飞行。因此，只要用 α 位置灵敏探测器测定 α 粒子的飞行方向就可以确定中子的飞行方向；只要测定 α 粒子和中子引起的 γ 射线随时间的变化，由中子飞行速度就可以确定中子的飞行距离；由中子的飞行方向和距离就可以确定被测元素在货物中的空间分布。所以可以根据伴随粒子法给出 C、N、O 三种元素含量的空间分布图，有效地识别任意形状的隐藏毒品。这种方法具有最强的识别毒品的能力和相当高的空间分辨本领。

3.2.2　中子飞行时间谱

中子飞行一定距离所需的时间与其能量的平方根成反比，所以测量中子飞行时间的分布情况，即可得出中子的能量分布。基于这个原理而设计的核电子学仪器系统称为中子飞行时间谱仪。

确定中子飞行的起始时间主要有两种方式，即起始时间信号可由在中子起飞处的伴随粒子探测器给出，也可以用与中子脉冲束同步的电信号(如加速器高频信号或反应堆旁转子信号)给出。终止时间信号则由中子飞行管道终点处的中子探



测器给出。在测量快中子飞行时间时，由于这一时间间隔很短，不易精确测出。最常用的是时间-幅度变换方法，将时间间隔变换为幅度与之成正比的电压脉冲，即可用多道脉冲幅度分析方法进行分析。另外，也可用游标尺的原理将时间间隔加以扩展，再进行时间分析。为了能够得到良好的时间分辨，定时精度非常重要，故对探测器输出的信号往往要求经过定时滤波放大和快速定时甄别，尽量减少定时误差。在有强 γ 射线干扰的场合下，还要求使用具有中子、γ 分辨能力的探测器，并与波形甄别电路配合，以便谱仪只对中子进行分析。

在常用中子源的核反应中，在产生中子的同时还伴随产生具有一定能量的带电粒子，“基于空间元素分布的快中子毒品探测技术研究”课题采用 T(d, n)^{4}He 反应中的^{4}He。采用^{4}He 来标志中子的起飞时刻，中子到达时刻由中子探测器给出。基于这种原理的飞行时间谱仪称为伴随粒子快中子飞行时间谱仪。此类谱仪的中子源反应 Q 值较大，靶核一定很轻，否则伴随带点粒子能量低，不易探测。

T(d, n)^{4}He 反应的 Q 值 17.6 MeV，与 14 MeV 中子相伴产生的 α 粒子能量约 3.5 MeV，通常用塑料闪烁体薄片与快光电倍增管耦合来探测 α 粒子。塑料闪烁体薄片厚度与 α 粒子的射程相当，可减少 γ 射线与中子的本底，利于区分寄生靶效应、由 T(d, p)反应产生的 p 和 t 在塑料闪烁体薄片中产生的信号。为消除入射氘粒子散射进入探测器，在塑料闪烁体薄片的前面需覆盖一层一定厚度的铝箔来屏蔽散射氘，保证 α 粒子不致湮没在其他带点粒子信号中。在 α 探测器与氚靶之间设置准直孔，以确定 α 粒子的接收角并规定关联中子的出射角。

伴随 α 粒子法结合中子飞行时间法，即以核反应 T(d,n)^{4}He 产生的快中子为探针来进行毒品检测，快中子能量达到 14 MeV，可激发出多种原子核的 γ 射线。该技术可有效地甄别出与 α 不相关的中子产生的 γ 射线，信噪比较高，并能对不同空间位置进行探测。

3.2.3 快中子非弹瞬发 γ 射线分析法

中子与原子核反应时，如果出射粒子与入射粒子相同，余核和靶核也相同，这样的反应称为核散射。当散射后的原子核处于激发态，使散射后的总动能减少，出于激发态的余核放射 γ 射线回到基态，这种散射称为非弹性散射。该反应遵循电荷守恒、质量数守恒、能量守恒、动量守恒原则。

快中子与原子核作用，先被靶吸收生成符合核，再放出一个能量较低的中子，靶核仍处于激发态，这种作用过程称为快中子非弹性散射，如图 3.2 所示。非弹性散射是一种有阈反应，只有当中子的能量超过第一激发阈能时才可能发生；其反应截面与中子能量和靶核的相对原子质量有关。

处于激发态的靶核，以发射 γ 射线的方式释放出激发能而回到基态，该 γ 射线

称为非弹性散射 γ 射线(非弹瞬发 γ 射线)。非弹 γ 射线的能量取决于靶核的能级特征,反映靶核的性质。因此这种 γ 射线也称为靶核的非弹性特征 γ 射线,测量非弹 γ 射线能谱,即可知道元素的性质和含量等信息。

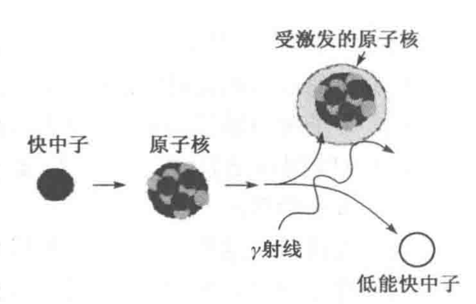


图 3.2 非弹反应示意图

在测量毒品中的 C、N、O、Cl 等元素时,由氘氚反应产生的 14 MeV 快中子能量远超靶核的第一激发阈能,与 C、N、O 等元素作用都可发生非弹性散射:

$$\mathrm{n}+{}^{14}\mathrm{N} \longrightarrow {}^{14}\mathrm{N}+\mathrm{n}'+5.11\ \mathrm{MeV}\gamma$$

$$\mathrm{n}+{}^{12}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{12}\mathrm{C}+\mathrm{n}'+4.43\ \mathrm{MeV}\gamma$$

$$\mathrm{n}+{}^{16}\mathrm{O} \longrightarrow {}^{16}\mathrm{O}+\mathrm{n}'+6.13\ \mathrm{MeV}\gamma$$

$$\mathrm{n}+{}^{35}\mathrm{Cl} \longrightarrow {}^{35}\mathrm{Cl}+\mathrm{n}'+6.64\ \mathrm{MeV}\gamma$$

这几个反应的 γ 射线能量较高,中子与元素反应的截面也较大,易于探测。因此通过测量快中子引起的非弹性散射 γ 射线,就可以确定物品中的 C、N、O 等元素的含量,进而区分毒品与普通物品。

3.3 快中子毒品探测装置系统结构

快中子毒品探测装置主要分为以下功能模块,如图 3.3 所示。

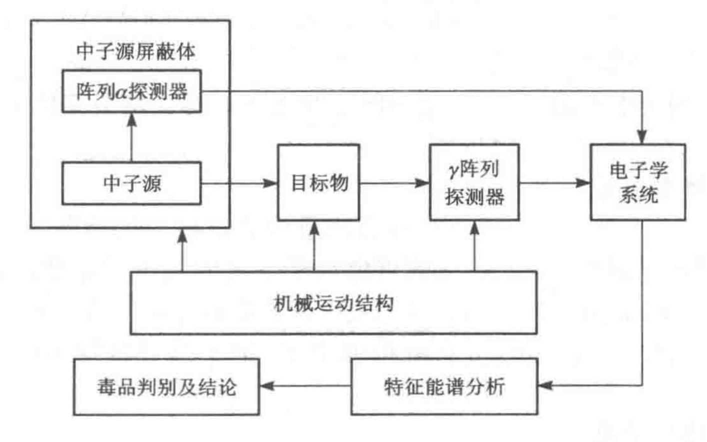


图 3.3 快中子毒品探测装置结构框图

(1) 中子源:发射 14.1 MeV 的快中子。

(2) 阵列 α 探测器:探测快中子的伴随 α 粒子。

(3) 中子源辐射屏蔽系统:屏蔽防护非探测角的出射中子。

(4) γ 阵列探测器:探测中子与被测物元素之间非弹散射瞬发 γ 射线。

(5) 电子学系统:完成探测器信号的采集、信号处理。

(6) 机械运动结构:对大型被测物采用空间扫描机械结构实现探测。

(7) 特征能谱分析:对 γ 能谱进行预处理、信号提取分析。

(8) 毒品判别及结论:按照毒品判别原则进行判断,显示分析结果。

3.4 中子源

3.4.1 中子源

为了研究和利用中子,需要产生中子的装置,获得中子的途径主要有核反应和核裂变。

1) 同位素中子源

同位素中子源是利用放射性核素衰变时放出的射线与轻靶发生(α, n)和(γ, n)反应放出中子以及重核的自发裂变中子源。

(1) (α, n)中子源:将重核如^{241}Am 等发射的 α 粒子与 Be 粉混合后发生(α, n)反应而得到中子,过程为:$^{14}Be+^{4}He \rightarrow ^{12}C+n+5.70$ MeV。

(2) (γ, n)中子源:放射性核素发出的 γ 射线能量大多低于 3 MeV,发生的过程为:$\gamma+^{9}Be \rightarrow ^{8}Be+n-1.665$ MeV, $\gamma+D \rightarrow p+n-2.224$ MeV。(γ, n)中子源一般都采用^{24}Na 等作为 γ 射线源。

(3) 自发裂变中子源:超钚元素中的一些元素具有自发裂变性质,可放射出中子。

2) 加速器中子源

用人工方法使得带电粒子获得较高能量的装置称为加速器。为获得单能中子,通常用加速器把质子、氘、α 等带电粒子加速后轰击质量数较低的靶核,产生(p, n)、(d, n)和(α, n)核反应,这类中子源称为加速器中子源。加速器中子源的特点:中子强度高,可获得单能中子;中子发射过程可控;放射性本底弱。

3) 反应堆中子源

^{235}U 和^{239}Pu 等裂变材料在核反应堆中反应时放出大量的中子,反应堆中子源

的特点是中子通量大，能量是连续的。

3.4.2 14 MeV 中子源

利用 $T(d, n)^4He$ 反应的加速器中子源通常称为 D-T 中子源或 14 MeV 中子源，其反应过程为：$T+d \rightarrow {}^4He+n+17.586$ MeV，这是研究最充分、使用最广泛的加速器中子源，14 MeV 中子源有以下优点：

(1) 反应能量大于 17.586 MeV，可获得高能中子(10～30 MeV)。

(2) 中子产额高，可达 $10^{14} \sim 10^{15}$ s^{-1}，是加速器单能中子源之冠。

(3) 轰击粒子的能量截面最大。

3.4.3 中子加速器

中国工程物理研究院核物理与化学所拥有的 ns-200 中子加速器如图 3.4。

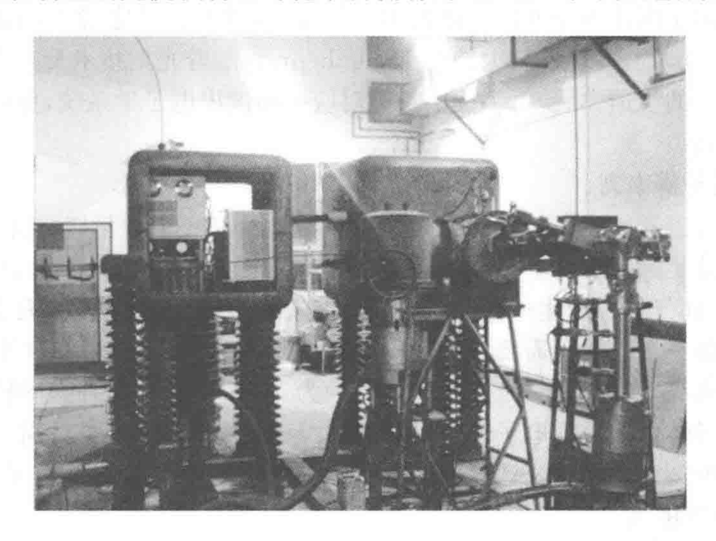


图 3.4 ns-200 中子加速器

ns-200 中子加速器为卧式布局，具备直流束和纳秒脉冲束两种运行方式，技术指标为：

(1) 氘离子最大能量：200 keV。

(2) 直流方式：最大束流约 150 μA。

(3) 最大 D-T 中子产额：1.5×10^{10} s^{-1}。

(4) 纳秒脉冲方式：①脉冲频率 6 MHz，②脉冲半高宽<4.0 ns。

(5) 中子产额：每个脉冲约 15 个，本底比<3.5%。

3.5 阵列 α 探测器

3.5.1 α 探测器

常见的 α 粒子探测器有气体探测器(含电离室、正比计数器、G-M 计数器)、闪烁探测器、金硅面垒探测器(属半导体探测器)及特殊探测器等。本课题采用一种半导体探测器即硅微条探测器探测 α 粒子,因为硅微条探测器具有以下显著优点[5]:

1) 位置分辨率高

位置分辨率可达 $\sigma=1.4\ \mu m$,是各种探测器中最高的,也是硅微条探测器最突出的特点。由于固体的密度比气体大 100 倍左右,带电粒子穿过探测器产生的电子-空穴对(e-h)的密度较高,大约为 110 e-h/μm。随着光刻技术及高集成度低噪声读出电子学的飞速发展,每个读出条可对应一路读出电子学系统,更有利于空间分辨率的提高。

2) 能量分辨率高

半导体探测器的能量分辨率比气体探测器大约高一个数量级,比闪烁计数器高得更多。这是因为在硅半导体中电离产生一对电子—空穴对(e-h)只需要 3 eV 左右的能量,而气体中产生一对离子对所需能量大约为 30 eV ,塑料闪烁探测器在光阴极上产生一个光电子需要的能量大约为 300 eV。带电粒子在硅半导体中的能量损失也很高,在硅晶体中,能量损失大约为 390 eV/μm。因此,同样能量的带电粒子在半导体中产生的电子-空穴对数要比气体中产生的离子对高一个数量级以上。这样电荷数的相对统计涨落也比气体小很多,因而它的能量分辨率很高。

3) 线性范围宽

半导体探测器具有良好的线性、较宽的线性范围,这是因为在一定能量范围内,半导体的平均电离能与入射粒子的基本能量无关。

4) 响应时间快

由于半导体的密度大,电子和空穴迁移率很高,分别为 $\mu_e=1\ 450\ cm^2/(V\cdot s)$ 和 $\mu_h=450\ cm^2/(V\cdot s)$。采用微电子工艺的半导体探测器很薄,电荷可在很小的区域内被收集,响应时间一般可达到 5 ns 左右,计数率可超过 $10^8/(cm^2\cdot s)$。

5) 体积小

由于硅半导体密度大,有一定的刚度,它可以做得很薄并能自身支持,一般厚度为 300 μm 左右,当带电粒子穿过时,大约可产生 3.2×10^4 电子-空穴对。有的



半导体还可做得更薄，因此整个探测器可以做得非常小。硅微条探测器是在一个n型硅基的上表面附着一条条重掺杂 p^+ 型微条，将整个硅基底面做成重掺杂的 n^+ 层而制成的。整个硅微条探测器实际上就是一些平行的PN结，中间夹杂的是PN结的耗尽层，也是探测的灵敏区。

在硅微条探测器上部的微条表面镀有铝膜，作为信号读出条；整个底面也附有一层铝，作为电极接触。在探测器上加高压，使中间的耗尽层扩展到整个n型硅基，同时形成很强的电场。当带电粒子穿过硅微条探测器的灵敏区时，将产生电子-空穴对。在强电场的作用下，电子向正极（底板）漂移，空穴向有负偏压的微条漂移，于是便能在微条上读出电荷信号，其后会经过前置放大器将信号放大，作进一步的处理等。

3.5.2 阵列 α 探测器的研制

应用 $T+d \rightarrow {}^4He+n$ 反应，可研制具有高灵敏度特性的阵列硅微条探测器。阵列硅微条探测器也是根据PN结的原理研制成功的，其内部由许多精心设计的PN结（二极管）组成，每一个像素单元都有一路独立信号读出电子学系统，能快速提供两维信息。

探测灵敏区和电子学建立在不同的基片上，探测器的矩阵和相配的读出电子学矩阵独立设计制作，因而可选择的材料和工艺范围较大；最后使用双层金属连接每个像素及其对应的电子学，即通过在探测器边缘的焊片连接。

中国工程物理研究院核物理与化学所设计研制了2×2阵列硅微条探测器，如图3.5所示，每片24.975 mm×24.975 mm，片间距50 μm，测试结果符合伴随α粒子探测要求。

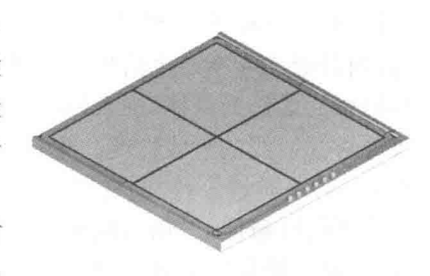


图3.5 2×2阵列硅微条探测器

3.6 中子源辐射屏蔽技术

中子不带电，只与原子核相互作用，不与原子核外电子相互作用。中子的质量与质子很接近，所以含氢量较高的石蜡、聚乙烯、聚丙烯和硼是优秀的中子屏蔽材料。对γ射线来说，含有高原子序数的物质，其屏蔽效果好，所以常常用铁和铅等作屏蔽材料。相反，对于中子来说，因为散射截面随元素种类和中子能量而变化复杂，原子序数小的元素通过弹性散射能使中子能量大幅度减小，由于原子序数小的元素很容易发生辐射俘获反应之类的吸收反应，尤其是含有大量氢的物质，屏蔽中

子的效果更佳。

水是一种极有效的中子屏蔽材料，因为它最容易获得而又廉价，而且含有大量的氢。水中的氢俘获中子后，将放出少量的能量为 2.2 MeV 的次级 γ 射线。因此，水是一种产生次级 γ 射线比较少的中子屏蔽材料；但水的密度低，对 γ 射线而言不算是一种良好的屏蔽材料。

石墨之所以广泛用作反应堆材料及屏蔽材料，是因为它具有作中子慢化剂和反射剂的优良性质，而且高纯石墨在高温下的物理性能、化学性能、力学性能都稳定。在液体金属冷却的快中子反应堆中，通常用石墨作快中子屏蔽体的一次屏蔽体。有时混合一些硼化合物之类的热中子吸收剂来改善石墨的中子屏蔽性能。在用石墨作中子屏蔽体的场合，最佳密度在 1.69 g/cm^3 以上。

硼被用来作热中子吸收体，这是通过硼的同位素 ^{10}B 的(n, α)反应来实现的，因为它的热中子吸收截面极大(约为 3 840 靶恩)。该反应中产生的 α 射线在屏蔽体中容易被吸收，但当入射的中子通量大时，这种 α 射线会生成氦气并发热。硼可直接使用或混入石墨和聚乙烯中使用，或者以氧化硼和碳化硼的形式与其他材料组合起来使用。

聚乙烯是密度为 0.92 g/cm^3 的纯碳化氢。在每立方厘米体积中，水含有 6.7×10^{22} 个氢原子，聚乙烯含约 8×10^{22} 个，显然聚乙烯是与水媲美的中子屏蔽材料，而且聚乙烯不产生活化。但是，聚乙烯容易受到辐射损伤，因而现行屏蔽材料是将聚乙烯作为基体，加入硼和锂的化合物来增强中子吸收能力，或与铅粉混合来改善对 γ 射线的吸收性能。聚乙烯混合以下元素后都可以利用，比如做成硼含量小于 35%(质量分数)的材料；加锂，做成含锂小于 10%(质量分数)的材料，适于作探测器的屏蔽体；加铅则做成含铅量约为 80%(质量分数)的材料。国外有用天然纤维、聚乙烯和铅的氧化物制成了高密度的复合材料，对中子和 γ 射线的综合屏蔽效果较好。日本曾采用甲基丙烯酸铅与乙烯基酯共聚的方法制取了防 γ 射线的透明材料，防护效果好。美国成功开发了一种改进聚乙烯和聚氯乙烯性能的方法，以制造核辐射屏蔽材料。我国曾开展了铅硼聚乙烯的物理、力学和屏蔽性能的研究，铅硼聚乙烯虽然具有屏蔽中子与射线的综合效果，但由于耐热性较差且强度低，不适宜应用于有温度要求的工作环境。

因为铁的密度大、力学强度高，所以广泛用作反应堆结构材料、热屏蔽材料和压力壳材料。但由于铁俘获热中子后将放出大量 102.2 MeV 以下的二次 γ 射线，作为中子屏蔽材料需要考虑。不锈钢对 γ 射线及中子的屏蔽性能要比铁优异，而且因为不锈钢的非弹性散射截面大，所以屏蔽快中子比铁更有效，但存在一个必须重视的问题，即不锈钢中的铬、镍、锰等元素受中子辐照后要活化。把硼加到铁中，制成加硼钢可以加强对热中子的屏蔽效果。由于硼含量偏低，中子吸收效果不理

想，不得不增加硼钢的厚度，导致屏蔽系统总重增加。而提高硼含量对硼钢合金的延展性和冲击抗力有不利影响，限制了含硼不锈钢用作乏燃料储存和运输设备的结构材料。采用真空等离子喷涂法在不锈钢基体上制备了碳化硼涂层第一壁复合材料，其兼有一定的结构性能和对中子、γ射线的综合屏蔽效果。

有研究报道，通过计算中子传输的方法研究了 $Zr(BH_4)_4$ 对中子的屏蔽效果，结果显示 $Zr(BH_4)_4$ 对中子有良好的屏蔽效果，尤其是与不锈钢复合后不仅提高了中子的屏蔽性能，还可以充当结构材料；利用硼等元素与不锈钢复合制备了含硼不锈钢，发现辐照对不锈钢的性能影响较小，不锈钢不仅能用于屏蔽材料，也可充当结构材料；B_4C 具有较高的中子吸收能力，是一种比较理想的控制材料，国内外许多研究者尝试研发 B_4C、B_4C/金属基复合材料用作热中子的吸收材料；将 B_4C 陶瓷预制体制成连续骨架结构，采用浸渗法制备出 B_4C/Al 复合材料，B_4C 与 Al 的界面间能形成 Al_3BC，可增强 B_4C 与 Al 的界面结合；后又改进将 Pb-Sb 合金粉体与 B_4C 粉体混合后热压复合成铅基 B_4C 屏蔽材料，克服了 Pb、B_4C 分布不均的问题，取得了较好的中子吸收和 γ 射线屏蔽效果，但复合材料的抗拉强度、布氏硬度较低，不能作为结构工程材料。

从对已研制使用的辐射防护屏蔽材料的分析和综述可以看出，这些材料存在以下几方面的问题：

1）吸收效果不好

这些材料中铅当量最高的只有 0.3 mm/mm 左右。如继续增加各种材料中吸收物质的比例，虽然能提高吸收性能，但因此也降低了材料的力学物理性能。对于具体适用的防护材料，总希望防护性能、力学性能和使用性能均能满足需求。因此，依靠现有各种重金属氧化物作吸收物质，吸收性能难以在保证材料力学性能和使用性能的条件下有大的改观。如想达到提高材料性能的目的，必须研制新型吸收材料。

2）基质材料选择

从所选用的基质材料上看，现有材料的基质往往是依据现有高分子材料的辐照效果，选取那些抗辐照性能较好的树脂使用，这在大多数境况下是可行的，但有时不适用于特殊空间环境。

3）制备工艺和方法也存在问题

现有的制备技术都是简单地将吸收材料与基材熔融混合，或是采用非金属的 B、B_4C 以及其他硼化物与铅等结合起来，使得屏蔽材料结构复杂、屏蔽体质量重且体积大，不利于材料的推广和应用，并且采用这些方法制备的屏蔽材料力学性能较差，不适于用作结构材料。现有的辐射屏蔽材料还存在屏蔽性能与其他性能难以兼顾的问题，实用性受到限制。

3.7 γ探测器阵列

3.7.1 γ射线与物质的相互作用

前述在毒品探测过程中，快中子与C、N、O、Cl等元素作用发生非弹性散射，可激发出能量介于4～7 MeV的γ射线，需要研制γ射线探测器阵列。

当γ射线能量在30 MeV以下时，与物质有三种主要的相互作用：

1) 光电效应

γ光子与靶物质原子相互作用，最终导致γ光子本身消失。因为光子全部能量转移给原子中的束缚电子，使束缚电子从原子中发射出来。

2) 康普顿效应

入射γ光子与原子的核外电子发生非弹性碰撞，一部分能量转移给电子，使它反冲出来，另一部分能量则使光子的运动方向和能量发生变化，成为散射光子。

3) 电子对效应

γ光子与靶物质原子的原子核之间的库伦作用使得光子最终转化为正负电子对。

3.7.2 大体积探测器的能谱响应

若探测器的体积小于初始γ射线与吸收材料相互作用所产生的次级γ辐射的平均自由程，且γ射线与探测器介质相互作用产生的所有带电粒子(光电子、康普顿电子、正负电子对)的能量全部沉淀在探测器中，这种探测器称作小体积探测器。通常探测器的尺寸为1～2 cm就算小体积探测器。

需要测量4～6 MeV能量的γ射线，显然用小体积探测器时，高能量的γ射线极易穿透探测晶体，无法准确探测这些特征非弹散射γ射线，探测效率极低。当选用大体积NaI(Tl)晶体时需要考虑光电效应、康普顿效应、电子对效应等。

3.7.3 γ射线探测器的性能指标

1) 能量分辨率

能量分辨率是表征γ射线探测器对能量相近的γ射线分辨本领的重要参量，通常用全能峰的半高宽(FWHM)或相对半高宽(%)来表示。γ射线探测器(谱仪)的能量分辨率与γ射线能量有密切关系。图3.6显示了几种γ射线探测器的能量分辨率。



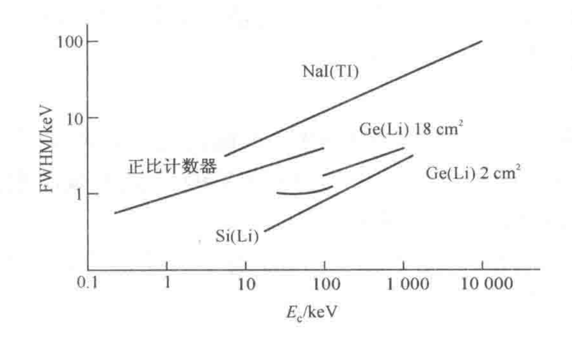


图 3.6　几种 γ 射线探测器的能量分辨率

2) 探测效率

探测效率是指在一定探测条件下测到的电离辐射粒子数与在同一时间间隔内由辐射源发射出的该种粒子总数的比值。探测效率与探测器的类型、尺寸与外形、放射源距离、放射源类型、传输中散射和吸收等因素有关，图 3.7 显示了几种谱仪的探测效率对比。

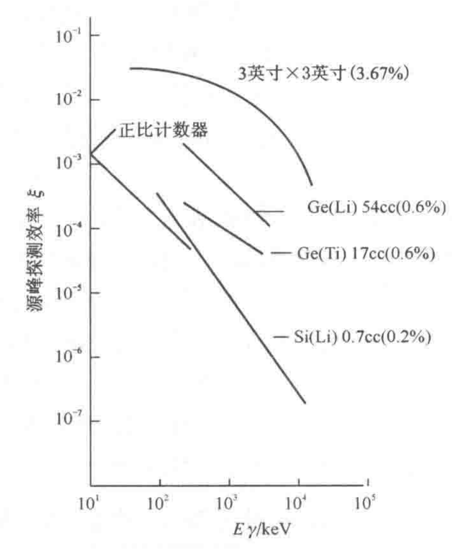


图 3.7　几种 γ 射线探测器的探测效率比较

注：括号内数字为相对立体角

3) 峰总比(峰康比)

峰总比是指有效峰内计数与总计数的比值，通常希望峰总比大。受射线能量、晶体大小、射线束的准直性及晶体的包装材料等因素影响，峰总比难以精确测定，

可间接测量峰康比，即全能峰中心道最大计数与康普顿坪内平均计数之比，标志着存在高能强峰时探测低能弱峰的能力。

4）能量线性

探测器本身输出的脉冲幅度与吸收光子的能量线性通常与探测器、电子线路有关。NaI(Tl)在低能部分能量线性不好，在 1～10 MeV 的中能段，线性测量小于 0.5%。

5）计数率效应和数据累计速度

高计数率使用时，由于脉冲堆积效应及电子学线路的基线漂移，导致分辨率变差，峰位漂移，峰形畸变。

6）稳定性

NaI(Tl)探测器的稳定性受光电倍增管的增益变化、温度变化、光电倍增管随高压的漂移等因素影响。

本底噪声大小主要取决于晶体大小和屏蔽效果，可以从这两方面着手降低本底噪声。

3.7.4 探测晶体的确定

在利用伴随 α 粒子技术对物质探测的研究中，氘氚反应的 14 MeV 的中子与 α 粒子时空关联，并被 α 粒子一一对应标记。被“标记”的中子与待测物元素(C、N、O、Cl)发生非弹散射产生瞬发 γ 射线，这些特征 γ 射线主要能量集中在 4～6 MeV 之间，通常要求探测器在 0.5～8.0 MeV 的能量范围内有较高的探测效率与良好的时间分辨率。

常见的几种探测晶体性能参数比较如表 3.1 所示。锗酸铋探测器性质稳定，对 γ 射线线性吸收系数最大，相同体积条件下探测效率最高，但价格较昂贵并易受环境温度影响，需要加装温控环境；溴化镧探测器能量分辨率性能最好(数值越低越好)，但价格较碘化钠探测器高近 10 倍，在需要进行探测器阵列构建中，代价高昂；碘化钠是目前在涉嫌探测中应用最广泛的闪烁晶体，密度大，组成元素的平均原子序数高，对 γ 射线有较高的吸收性，易于制作大体积晶体，探测效率较高、价格低廉，另外，碘化钠探测器对中子不敏感，抗中子辐射强，适于在中子场中测量 γ 射线。

表 3.1 碘化钠、溴化镧、锗酸铋晶体性能参数比较

性能	单位	碘化钠(NaI)	锗酸铋(BGO)	溴化镧($LaBr_3$)
密度	g/cm^3	3.67	7.13	5.20
衰减时间	ns	230	300	28
能量分辨率	%(662 keV)	6.5	9.3	2.8～4.0
温度系数	%/℃	−0.3	−1.3	−0.025
发光效率	%	100%	13%～15%	160%

3.8 前端电子学系统

测量相关时间谱和信号的复合能谱，需购置时间数字转换器、电荷数字转换器、时间符合单元、恒比定时甄别器等电子学插件，研制数据采集系统与前端电子学线路，以上系统组合通常称作电子学系统。

前端电子学与数据采集系统主要由电源系统、前端电子学系统和数据采集系统三个子系统组成。前端电子学系统在设计上要满足提供高质量工作电压、处理探测器信号和采集存储数据的要求。

前端电子学系统设计框图如图 3.8 所示，各系统模块功能需求详述如下：

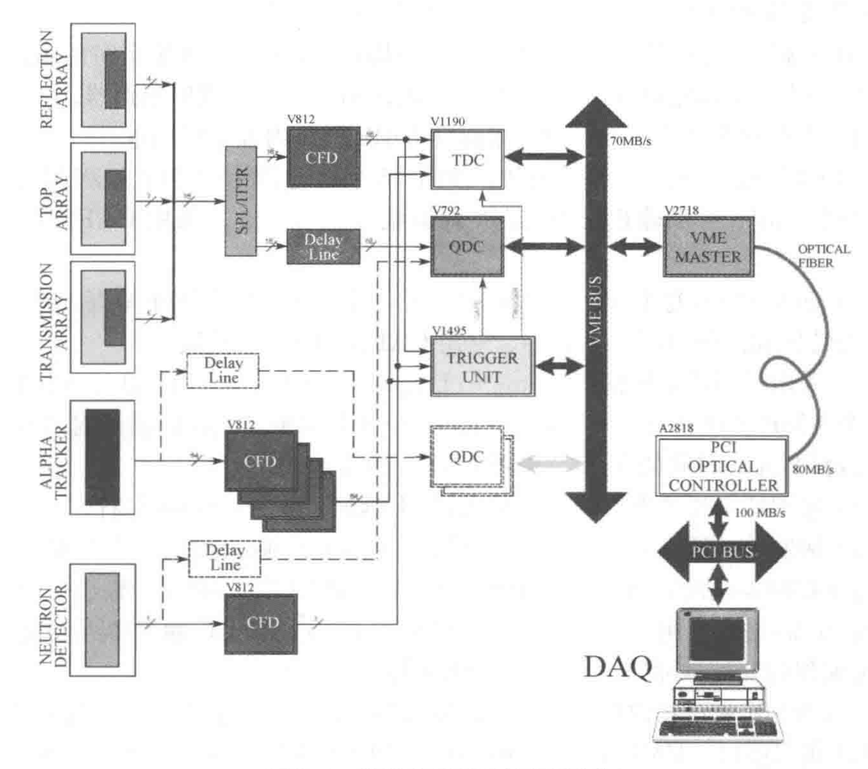


图 3.8 前端电子学系统设计框图

1) 电源系统功能设计

为前端电子学板卡提供电压源，为光电倍增管提供分压电路。

(1) 可为 NaI(Tl)+PMT 探测器阵列提供 16 路独立电源，在 0～−4 kV 范围内可调，纹波小于 30 mV，最大电流 2 mA 且每挡 200 nA 可调。

(2) 可提供一路独立 α 最大探测器电源。

(3) 可提供一路独立中子探测器电源。

(4) 电源系统可远程控制,内建软件可实现系统自检。

(5) 所有电源板可安置在标准机柜内,高度为 4U。

(6) 所有电源板配置超高压连接头,并用匹配的缆线与 PMT 连接。

2) 前端电子学系统功能设计

(1) 具备 16 路独立线路用于处理 NaI(Tl)+PMT 探测器信号,每一路包含一个高速定时的恒比定时甄别器(Constant Fraction Discrimination, CFD)和一个能量测定的 12 位电荷数字转换器(Charge to Digital Converter, QDC)。

(2) 64 路独立线路用于处理 α 粒子探测器阳极信号,每一路包含一个高速定时的恒比定时甄别器和一个能量测定的 12 位电荷数字转换器。

(3) 一路独立线路用于处理中子探测器信号,包含一个高速定时的恒比定时甄别器、一个能量测定的 12 位电荷数字转换器和一个脉冲成形甄别器。

(4) 所有前端电子学板卡均采用标准 VME 机箱内置电源供电。

(5) CFD 规格:每个 VME 模块至少有 16 个通道;阈值可独立编程调节,最低可调幅度 1 mV;可调输出脉宽,最大调节幅度±400 ps。采用 CAEN 的 V812 模块。

(6) QDC 规格:每个 VME 模块至少有 32 个通道;12 位分辨率;输入范围 0~400 pC;转换和清除时间最大 7 μs。采用 CAEN 的 V792 模块。

(7) 采用时间数字转换器(Time to Digital Converter, TDC)进行飞行时间测量,每个 VME 模块具有 64 通道,100 ps 的 LSB 分辨率,50 μs 的满量程,5 ns 的双脉冲分辨率,无死时间的 TDC。采用 CAEN 的 V1190。

(8) 采用特定长度电缆作为延迟线,最大延迟时间为 100 ns 左右。

(9) 触发单元须接收 CFD 板卡的输出信号,并正确地发现 α 探测器/中子探测器与 γ 探测器之间符合事件。采用至少 81 个输入(ECL)和 2 个输出(一个用于 TDC 触发器,另一个用于 QDC 门控)的可编程 FPGA 来实现触发单元功能,须能产生可编程的变长脉冲信号。采用 CAEN 的 V1495 板卡。

(10) VME 主机箱内的所有 VME 板卡均有接口,通过光纤连接到 PCI 板卡与 DAQ 实现接口。VME 到 PCI 桥应有 50 MB/s 的传输率。内置前端电子学软件应有系统自检功能并可失败报警。采用 CAEN 的 V2718 板卡和 A2818 连接线。

(11) 一个 VME64 的主机箱(21 槽),电源(+5 V, +12 V, −12 V)。

(12) 所有前端电子学板卡(除延迟线外)可置于一个标准的 VME64 的 63 cm 宽、约 500 mm 深、8U(约 36 cm)高的欧标机架内。机箱含风扇单元用于通风,机

箱下部应有空间利于空气流动。

(13) 探测器信号连接至分离器，CFD 和 QDC 板卡为 50 Ω 同轴电缆，并用 LEMO 连接头。CFD 输出采用 34 路扁平线缆连接至 TDC 和触发单元。

3) 数据采集系统功能设计

(1) 可通过 PCI 数据采集板卡实现电子学主机与计算机的连接。

(2) 可通过软件控制电子学系统。

3.9 γ 能谱解析

探测器输出点信号经放大电路后输出脉冲进入多道，脉冲的峰值信号被获取并保持，同时根据峰值的幅度决定是否保留该脉冲，若脉冲幅度在多道上下阈值之间，则对该脉冲信号进行模数转换(逐次逼近法和线性放电法)，该数字量即为道址信息，在对应道址计数上"+1"。反复此过程，可得到电压脉冲的幅度谱分布图，亦即能谱。给定多道上下阈值的数值，测量一个标准放射源进行线性能量刻度，即可知每个峰值对应的能量值，从能量值可以对应地获知是否是 C、O、N 等特征峰。

特征 γ 能谱的数据处理大致有两个步骤：第一步分析峰的情况，即根据能谱数据找到全部有意义的峰，并计算出扣除本底之后每个峰的净面积；第二步是计算放射性核素的活度或样品中元素浓度，即根据峰位所对应的能量识别出被测样品中含有哪些放射性核素或被激发的元素，然后通过特征峰的净面积计算出放射性核素的活度或元素在样品中的浓度。

γ 能谱解析通常有以下几个步骤：背景消除、谱平滑、本底扣除、寻峰、计算峰净面积等。

3.9.1 背景消除

背景一般由样品周围环境引起，即不放置样品时，中子与样品周边物质产生反应，引起 γ 能谱上的响应谱。除此之外，还有宇宙射线、样品中放射性核素、电子学电路产生的背景噪声等。背景对微量元素的检测限和准确度有较大的影响，扣除背景对后续正确进行谱分析是十分必要的。目前校正背景的主要方法有理论背景校正、实测背景校正、康普顿散射校正和经验公式校正等。由于背景产生的原因复杂，理论计算比较困难，试验中用实测背景校正比较方便。对于本课题来说，快中子毒品探测装置构建好之后，周围环境通常不会变化，主要采用实测背景校正，即进行被测物探测之前，先进行空测(即测量除被测物以外的环境物质)，获取背景噪声在能谱中的分布，然后在样品探测后减去该噪声谱的



影响。

如果背景影响比较严重,则采用背景校正。具体情况参考背景的波形:若波形比较平坦,则测量数个背景计数点,采用其中任意一点或平均值来描述;若背景波形起伏较大,则测量数点作曲线拟合,根据拟合曲线参数计算背景。亦可采用小波变换的方法,在频域中扣除低频的连续背景。

3.9.2 谱平滑

1) 平均值平滑

用当前采样点附近的几个点的平均值作为平滑值,4 点平均值平滑计算式为:

$$p(i)=[p(i-3)+p(i-2)+p(i-1)+p(i)]/4 \tag{3-1}$$

式中:i 为道数。

通常能谱经过一次平均值平滑后,效果不明显,噪声成分仍然很高。因此常常采用多次平滑,这就降低了平滑效率,并且在平滑过程中,通常需要人工参与判断。

2) 频域降噪平滑

根据时频分析,能谱中的统计涨落可以认为是叠加在信号上的噪声,其频谱分布于全谱范围内,而峰函数和本底函数的频谱主要集中在低频段,因此,通过低通滤波器进行数字滤波,可以消除能谱谱线上的波动,达到平滑的目的。快速傅里叶变换滤波和小波变换滤波适合于计算机作频谱分析,非常适合于离散的数字信号处理。

1965 年 J. W. Cooley 和 J. W. Tukey 推出了一种快速离散傅里叶变换(DFT)算法,称为快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT),极大地提高了 DFT 的计算效率,特别适合计算机进行频谱分析。

设 $x(n)$是一个 N 点有限长序列,其离散傅里叶变换(DFT)及反变换对为:

$$\begin{cases} X(k)=\sum_{n=0}^{N-1} x(n)\,W_N^{nk}, \quad k=0,1,\cdots,N-1 \\ x(n)=\frac{1}{N}\sum_{k=0}^{N-1} X(k)\,W_N^{-nk}, \quad n=0,1,\cdots,N-1 \end{cases} \tag{3-2}$$

若 $N=2$(一般多道的道数都满足这个特点),令 $W_N=e^{-i\cdot 2\pi/N}$,对已知序列 $X(n)$,$n=0, 1, \cdots, N-1$ 进行奇偶分组:$X(2l)$, $X(2l+1)$,其中 $l=0, 1, \cdots, \frac{N}{2}-1$。

采用蝶型运算进行 FFT 变换,得:

$$\begin{cases} X(k) = G(k) + H(k)\,W_N^k \\ X\left(k+\dfrac{N}{2}\right) = G(k) - H(k)\,W_N^k \\ G(k) = \displaystyle\sum_{l=0}^{\frac{N}{2}-1} x(2l)\,W_{N/2}^{lk} \\ H(k) = \displaystyle\sum_{l=0}^{\frac{N}{2}-1} x(2l+1)\,W_{N/2}^{lk} \end{cases},\ k = 0 \sim \frac{N}{2} - 1 \tag{3-3}$$

本课题试验滤除 80%高频噪声，则 k 的取值范围修正为 $0 \leqslant k \leqslant \left[\dfrac{N}{10}-1\right]$。

快速傅里叶变换滤波算法将离散的时域信号转换为频率信号，滤去高频的噪声后，再重建出时域信号，重建信号的平滑程度与在频域中滤除的高频波有关。使用低通滤波器时，须考虑截止频率的选择。试验中如果滤除 90%以上的高频波，则导致平滑谱谐波分量过少，引起平滑谱的波动，通常选择滤除 80%～85%的高频波可获得较佳的平滑结果。

3）最小二乘移动平滑方法

1964 年 A. Savitzky 和 J. Egolay 提出了一个用于谱数据平滑处理的滤波器响应函数，其基本思想是：当求平滑之后谱的第 m 点数据时，先在原始谱数据第 m 点的左右各取 K 个数据点，形成一个共有 $2K+1$ 个数据点的窗口。在这个窗口中用多项式拟合原始谱数据，则拟合多项式在 m 点的值就是平滑后的谱在 m 点的值。通过在原始谱数据上移动窗口，得到整个平滑后的谱数据。这种方法称为最小二乘移动平滑法，或最小平方曲线拟合平滑法。

假定原始谱数据为 $S(x)$，平滑后谱数据为 $\overline{S(x)}$，第 m 点数据为 $\bar{y}_m$，在平滑窗口内，用 q 阶多项式：

$$\overline{S(x)} = a_0 + a_1(x-m) + a_2(x-m)^2 + \cdots + a_q(x-m)^q \tag{3-4}$$

逼近原始谱数据时，平滑谱第 m 点的值为：

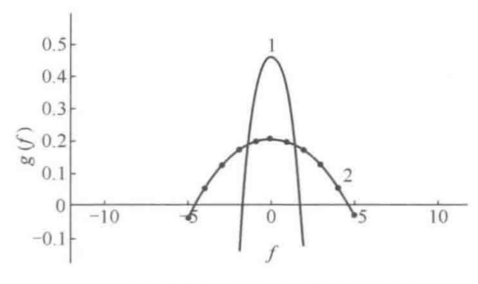
$$\bar{y}_m = \overline{S(x)}\big|_{x=m} = a_0 \tag{3-5}$$

当平滑窗口选为 5 点时（$K=2$），5 点平滑公式为：

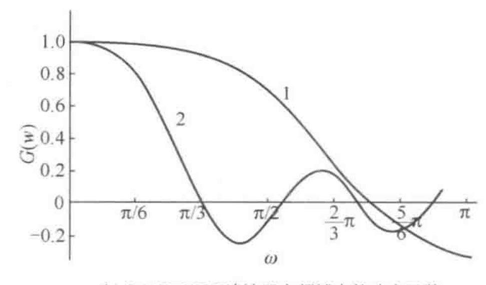
$$\bar{y}_m = \frac{1}{35}(-3\,y_{m-2} + 12\,y_{m-1} + 17\,y_m + 12\,y_{m+1} - 3\,y_{m+2}) \tag{3-6}$$

其时域与频域响应特性如图 3.9 所示。

其中的系数可以查表 3.2。



(a) SAVITZKY滤波器在时域中的响应函数



(b) SAVITZKY滤波器在频域中的响应函数

图 3.9　SAVITZKY 滤波器的响应函数

曲线 1 对应 5 点平滑滤波器；曲线 2 对应 11 点平滑滤波器

表 3.2　最小二乘移动平滑计算公式中的 N_K 值和 $C_{K,j}$ 值

j \ $C_{K,j}$ \ $2K+1$	17	15	13	11	9	7	5
−8	−21						
−7	−6	−78					
−6	7	−13	−11				
−5	18	42	0	−36			
−4	27	87	9	9	−21		
−3	34	122	16	44	14	−2	
−2	39	147	21	69	39	3	−3
−1	42	162	24	84	54	6	12
0	43	167	25	89	59	7	17
1	42	162	24	84	54	6	12
2	39	147	21	69	39	3	−3
3	34	122	16	44	14	−2	
4	27	87	9	9	−21		
5	18	42	0	−36			
6	7	−13	−11				
7	−6	−78					
8	−21						
N_K	323	1 105	143	429	231	21	35

本章中我们采用5点平滑窗的最小二乘移动平滑算法。

在平滑处理时平滑窗口的大小要根据 γ 谱中峰的宽度来选择。一般的方法是选用的平滑窗口近似等于峰的半高度FWHM(以道为单位)。例如,当FWHM≤7时,取 $2K+1=5$;$7<\text{FWHM}\leq 9$ 时,取 $2K+1=7$;$9<\text{FWHM}\leq 11$ 时,取 $2K+1=9$ 等。能谱曲线中峰的宽度随道址的增加而加大。

此外,平滑的次数应考虑到两个因素,即改善谱的统计涨落、减少谱形畸变,根据谱数据的具体情况决定。当谱数据中各道计数较低,统计涨落较大时,平滑次数可以多些。当谱数据中各道计数较大,或者谱形比较复杂时,考虑到谱形的畸变,平滑次数应当少一些,一般3~5次为宜。

3.9.3 本底扣除

在能谱曲线中,感兴趣的特征峰常常是叠加在很高的本底谱上,在计算特征峰的净面积时必须扣除峰区内的本底。这里的本底是指由射线源产生的射线与样品产生不同的反应过程(如"基于空间元素分布的快中子毒品探测技术研究"课题中中子与样品元素除非弹散射之外,还有弹性散射产生的康普顿效应,以及其他俘获/吸收效应等)或者射线源射线与探测器(或其周围介质)通过不同的物理过程等所产生的各种干扰能谱。

扣除本底的方法可分为两种:一种是全谱本底扣除法,即设法求出本底谱在整个测量能区中的分布模式,从整个谱数据中逐道减去本底在该道的计数,得到不包含本底的谱数据。另一种方法是峰区本底扣除法,是在包含有我们感兴趣的峰的一个很窄的谱段中,认为本底谱是按直线或多项式规律分布,在这个谱段中从谱数据中逐道减去由直线或多项式分布模拟的本底数据。

1) 全谱本底扣除法

在很多物理测量中要找到一个能够在全谱范围内描述本底分布的解析表达式是很困难的,这时可以设法从所测得的能谱数据中找出本底分布的规律,即在谱数据中找出位于各个峰区之外并且能够反映出本底大小的足够多的数据点。以一定的方法把这些数据点连接起来形成本底谱,然后再从谱数据中减去本底谱得到扣除本底之后的谱数据。

计算过程如下:

(1) 5点谱平滑处理。

(2) 以3FWHM或5FWHM对整谱分割,记录每小段能谱最小值的道址。

(3) 剔除重峰区中两个峰之间的谷点。

(4) 将最小点用直线连成本底曲线;插值修正直线,确保由直线本底谱中各点都比谱数据小。

(5) 在每个区间内计算谱数据与直线本底之差的积分函数并归一化,使其和直线本底叠加之后在区间的两个边界极小点本底数值维持不变。

(6) 平滑本底谱即为拟合本底全谱。

2) 峰区本底扣除法

当探测器的能量分辨率比较高,能谱曲线中峰的宽度比较窄时,最常用的方法是峰区内扣除本底的方法。首先在峰位的两侧找出峰区的左右边界道址 m_L 和 m_R。由于峰区的宽度很窄,可以用通过 m_L 道和 m_R 道两点谱数据的一条直线来模拟峰区内本底的分布。另一种方法是在峰区外每侧各取若干点,用多项式对这些点进行函数拟合,用拟合所得的多项式来模拟峰区内本底的分布,由谱数据逐道地减去用直线或多项式模拟的本底数据就得到扣除本底之后的谱数据。

本课题用 NaI 探测器测得的 γ 谱分辨率较差,特征峰较宽,不适合使用峰区内扣除本底方法,因而采用了全谱本底扣除方法。

3.9.4 寻峰

在谱的定性分析中,只有正确地找到谱中全部峰的位置,才能根据各峰的能量来决定在被测样品中是否存在某种元素。在谱的定量分析中,峰位作为常用函数拟合方法的迭代参数的初值,误差过大时易导致迭代误差过大或迭代失败。

谱分析对寻峰方法的基本要求有:重峰分辨能力强、高本底的弱峰识别能力强、假峰出现概率小、可给出非整精确峰位置。常见的寻峰方法有:

1) 比较法寻峰

在谱数据中,某一道的数据比其邻近的几道大很多时,则认为该道存在一个峰。假设实测能谱为 $p(i)$,其经过光滑之后为 $p_s(i)$,第 i 道的道值为 $p_s(i)$,若满足:

$$\begin{cases} p_s(i-2) < p_s(i) - K\sqrt{p_s(i)} \\ p_s(i+2) < p_s(i) - K\sqrt{p_s(i)} \end{cases} \tag{3-7}$$

式中:K 为选取阈值,一般取 $0.1<K<0.5$。那么,在 $i-1$, i, $i+1$ 这三道中选出计数最大的数,即为峰位。该算法简洁,程序运行速度较快,适于寻找强单峰,但寻弱峰和分辨重峰的能力都较差。

2) 对称零面积寻峰

在平滑谱数据中,峰点位置处的一个局域存在左右对称的情形,两部分面积对称相减为零,即:

$$\sum_{k=1}^{m} p_s(i+k) - \sum_{k=1}^{m} p_s(i-k) < K \tag{3-8}$$

式中:K 为选取阈值。

3）导数法寻峰

对平滑谱运用中点导数数值微分公式：

$$p'_s(i)=\lim_{h\to 0}\frac{p_s(i+h)-p_s(i-h)}{2h} \tag{3-9}$$

式中：h 为步长。特别的，当 $h=1$ 时，可以进行快速计算。

判断极大值，对于一次导数的点，如果同时满足：

$$\begin{cases}p'_s(i-1)>0\\p'_s(i+1)<0\\p'_s(i-1)p'_s(i+1)<k\end{cases} \tag{3-10}$$

则认为在 i 点取得极大值。式中，k 为灵敏度系数，且 $k<0$。引入 k 可判断在极值点左右峰形的陡峭程度，因此，可忽略能谱局部因噪声抖动产生的能峰。

寻峰方法中最常用的是一阶导数寻峰方法，利用这种方法能找出大部分单峰。虽然该计算方法较简单，运算速度比较快，但其主要缺点是不能分辨相距很近的重叠峰。二阶、三阶导数寻峰算法可参阅相关文献。

4）改进的高斯牛顿寻峰算法

假设实测能谱为 $P(i)$，其经过光滑之后为 $P_s(i)$。由于能量射线在探测器中电离产生电荷数量的统计涨落，以及电子学噪声的影响，各个能量射线在能谱上以高斯形或洛伦兹形分布。对于本课题的 γ 特征峰通常较圆滑，适用 Gauss 函数拟合：

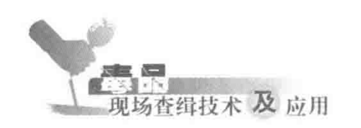
$$G_i(x_i)=A_i\exp\left(-\frac{(x_i-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) \tag{3-11}$$

式中：A_i 为第 i 峰的高度，μ_i 为第 i 峰的横坐标半高宽，σ_i 描述第 i 峰的开口。

根据所探测的射线能量范围及探测器能量分辨率，所测得的能峰可用 Gauss 函数来描述。确定拟合函数以本底函数及特征 γ 射线函数构成谱函数，给出拟合函数形式：

$$F(i)=B_3(i)+\sum_j G_j(i) \tag{3-12}$$

式中：$B_3(i)$ 为三次多项式函数，用以描述本底，其参数为向量 $\boldsymbol{B}=(b_0, b_1, b_2, b_3)$；$G_j(i)$ 为形如 $G_j(i)=A_j\exp\left(-\frac{(i-\mu_j)^2}{2\sigma_j^2}\right)$ 的高斯函数，用以描述第 j 个射线能量产生的能峰，参数为 (A_j, σ_j, μ_j)，且 $j\in[1, j_{\max}]$，$j_{\max}$ 为能峰的个数。显



然，对于任意的 i，有 $B_3(i) \geqslant 0$，$G_j(i) \geqslant 0$。

这里，待定参数共计 $(3j_{\max}+4)$ 个，令：$m = 3j_{\max}+4$，为方便描述，记 m 个待定参数为参数向量：$\boldsymbol{X} = [x_1, x_2, \cdots, x_m]$，则拟合函数简记为：

$$F(i) = F(i;\ X) = F(i;\ x_1, x_2, \cdots, x_m) \tag{3-13}$$

曲线拟合的任务就是根据已知若干观察值，反演出拟合函数 $F(i;\ X)$，使得在 n 个（通常有 $n>m$）观察点上，谱函数观测值 $P_s(i)$ 与拟合函数 $F(i;\ X)$ 方差为最小。亦即确定参数向量 $\boldsymbol{X}$ 一个估计量 $\hat{X}$，使得目标函数 $Q(x)$ 满足：

$$Q(x) = \sum_{i=1}^{n} (P_s(i) - F(i;\ X))^2 = \min \tag{3-14}$$

此时，称 $\hat{X}$ 是 $\boldsymbol{X}$ 的一个非线性最小二乘估计，记作 $\hat{X}_{NLS}$。由于 $F(i)$ 为非线性函数，所以称这一方法为非线性最小二乘曲线拟合法。只要符合下述存在性定理，解一定存在。

存在性定理：假设 $\boldsymbol{X}$ 为 R^t 上的紧子集，$F(i;\ X)$ 关于 $\boldsymbol{X}$ 在参数空间 X 上连续，则必存在 R^n 上的可测函数 F，使得：

$$\| F(i;\ X) - P_s(i) \|^2 = \min_{x \in X} \| F(i;\ X) - P_s(i) \|^2 \tag{3-15}$$

其中 $F \in R^n$。

除上述方法之外，还有协方差法寻峰算法、线性拟合寻峰方法等，可参考相关文献。

一般来讲，线性拟合寻峰法具有最好的探测弱峰的能力，一阶导数寻峰方法寻找弱峰的能力最差。线性拟合寻峰方法有最好的分辨重峰的能力，协方差法次之，一阶导数法最差。

3.9.5 直接法计算峰净面积

峰净面积的计算关系到后述 C、N、O 等元素相对含量的计算，是能谱能量分析的主要内容。

在峰区内谱曲线和横轴之间所包围的面积称为峰的总面积（A_T）；本底曲线之下所包围的面积称为本底面积（A_B）；峰的总面积减去本底面积就是峰的净面积（A_N），如图 3.10 所示。峰的净面积和探测器所接收的某种能量的射线的

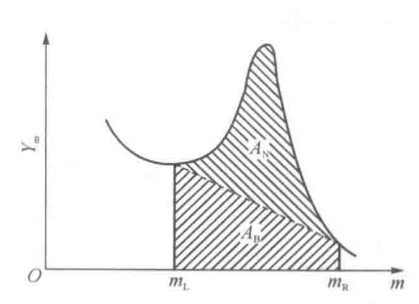


图 3.10　峰的净面积和本底面积

强度成正比。

计算峰净面积的方法有两种：

1）直接法

首先确定峰区的左右边界道址 m_L、m_R，在 m_L、m_R 范围内求出谱数据的各道计数和，得到峰的总面积。根据本底分布曲线求出峰区内各道本底的计数和，得到本底面积，最后峰总面积减去本底面积即峰的净面积。

2）函数拟合法

采用谱函数(即若干个峰函数和本底函数的线性和函数)来描述峰区内谱的分布。在峰区范围内，用最小二乘法以谱函数拟合谱数据，可以求出峰函数中的各个参数。在峰区范围内计算峰函数的定积分可以求出峰的净面积。

直接法比较简单，运算速度快，适合峰高较高、能量分辨率较好、峰区较窄的情形，峰数不宜过多，不能有重叠峰。函数拟合法的计算过程比较复杂，但计算精度高，适用于较复杂的峰净面积计算分析。

文献[5]中介绍了全峰面积法(TPA 法)、Covell 法计算峰的净面积、Wason 方法计算峰的净面积、Quittner 方法计算峰的净面积等多种计算峰净面积的方法。几种方法的主要区别在于如何选择边界道址、如何扣除本底、各道计数相加时赋予各道计数相等的权重还是按计数大小而赋以不同的权重。这几种方法各有特点，具体分析可参考文献，不再赘述。

3.10 快中子毒品探测技术的应用

快中子探测技术主要研究伴随 α 粒子探测与中子飞行时间检测技术相结合，获取主要特征元素的相对含量来区分毒品疑似物与正常物品。即由轻原子核的氘和氚进行核反应，释放出 α 粒子和 14.1 MeV 的中子，中子穿透被测物，激发被测物内部元素的瞬发特征 γ 射线。中子不带电性，则通过测量伴随 α 粒子的飞行方向确定中子的飞行方向；由产生射线随时间的变化来确定中子的飞行时间，确定中子的飞行距离；由瞬发特征 γ 能谱判断元素种类，根据元素的 N/O(氮/氧)和 C/O(碳/氧)比值信息，对 N/O 和 C/O 进行多元素相关分析，解析 C、N、O、Cl 等元素空间密度分布，实现对复杂货物内部不同位置点的密度分割检测，甄别隐藏毒品疑似物所在位置。图 3.11 为典型的三甲胺能谱图，图 3.12 为 C/O 与 N/O 坐标系中毒品、爆炸品与日常用品的分布图。

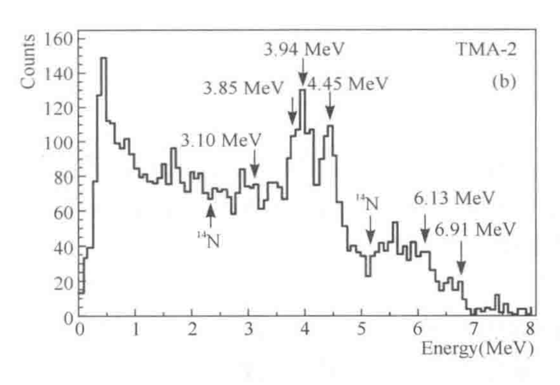


图 3.11 Euritrack 对 TMA(三甲胺)的元素能谱分析

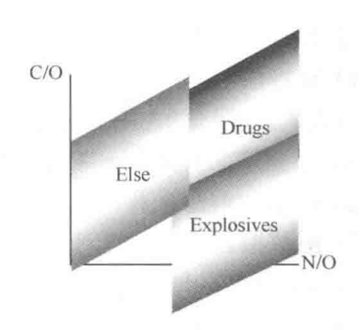


图 3.12 Euritrack 对毒品、爆炸品与其他物品的 C/O 与 N/O 关系分析

表 3.3 为毒品和常见有机物中 C、N、O 三种元素的含量，由此可见：毒品中 C 的含量明显高于其他有机物品，在 60%以上，O 的含量较低，在 20%以下，通常氯盐形式的毒品还含有 10%左右的 Cl；而日常物品的 C 含量稍低，在 40%左右，O 含量较高，在 50%左右。特别的，毒品中 C/O 比值通常都大于 3，而日常用品中 C/O 比值小于 1，因此，采用快中子的非弹性散射方法测量特征的 C/O 比值，易于区分毒品与正常有机物品，可进行成分分析。

表 3.3 毒品和常见有机物中 C、N、O 的含量

毒品与常见有机物	分子式	相对分子质量	C	N	O	Cl	C/O
MDMA	$C_{11}H_{15}NO_2$	193	68%	7%	17%	0%	4.13
冰毒	$C_{10}H_{15}N$	149	81%	9%	0%	0%	∞
海洛因	$C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HCl$	405.5	62%	3%	20%	8%	3.15
可卡因	$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$	339.5	60%	4%	19%	10%	3.19
吗啡	$C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl$	321.5	63%	4%	15%	11%	4.25
氯胺酮	$C_{13}H_{15}NO \cdot HCl$	237.5	66%	6%	7%	15%	9.75
淀粉	$(C_6H_{10}O_5)_n$	162*n*	44%	0%	49%	0%	0.9
白糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	42%	0%	51%	0%	0.82
食盐	NaCl	58.5	0%	0%	0%	0%	0

由公安部第三研究所承担的“十二五”国家科技支撑计划项目课题《基于空间元素分布的快中子毒品探测技术研究》已完成课题研发任务，研制完成快中子毒品探测装置。

课题组在国内率先开展快中子探测技术在禁毒领域内的应用研究，即研究伴随粒子法结合中子时间飞行测量的毒品探测技术，成果“基于空间元素分布的快中



子毒品探测装置”(暂命名 NeutroScan)技术水平列于欧盟、美国之后，处于国际先进水平，在国内处于领先水平；具体技术指标见表 3.4。

表 3.4 快中子毒品探测设计要求与检测结果

序号	主要技术指标	任务书要求	指标实现情况
1	探测时间	15 min	<15 min
2	探测等效厚度	30 mm	>30 mm
3	探测灵敏度	500 g	500 g
4	探测方式	非接触/非破坏性	非接触/非破坏性
5	误判率	<35%	<15%
6	空间分辨率	15 cm	>15 cm
7	辐射防护指标	GB 18871—2002	人体安全

快中子探测技术可分析样品的元素与含量，可确定复杂被测物中可疑物所在的相对位置，能在数分钟内探测大型货物中可疑物品，是一种高科技的毒品核探测方法，是现有大型核探测设备有效的辅助技术。在毒品查缉工作中，快中子毒品探测设备可用来探测海洛因、冰毒、MDMA、MDA 等违禁毒品，是公安禁毒工作中一种新型毒品查缉技术，有着重要的研究价值和应用价值，具有产业化前景。

快中子毒品探测试验装置如图 3.13 所示。

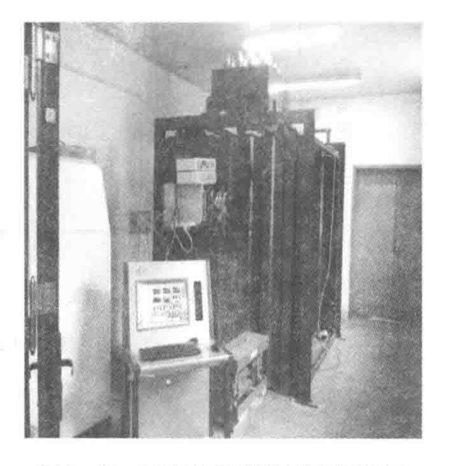


图 3.13 基于中子管的试验装置图

本装置先后进行了多种物质探测试验，建立了分类数据库，含单质数据库、毒品模拟物数据库、日常用品数据库、毒品数据库等，详情见表 3.5。

表 3.5 数据库

分 类	名 称
单质核素	C、O、N、Cl
毒品模拟物	可卡因、摇头丸、氯胺酮、海洛因、吗啡、MDMA、冰毒
日常用品等	C_2H_3Cl、SiO_2、NaCl、木头、瓷杯、人造革、纸、有机玻璃、面包、聚酯、糖、饼干、亚麻布、毛线、棉花、尼龙、涤纶等
毒品	冰毒、可卡因、氯胺酮、海洛因

1) 碳(C)、氮(N)、氧(O)、氯(Cl)单质核素的标准γ谱测量

(1) 试验材料:石墨、液氮、水、聚氯乙烯样品;其中氧元素的测量采用水来代替液氧,以消除检测液氧时的危险性。

(2) 数据处理:通过模拟计算和对不同的石墨粉(C)与聚乙烯粉(C_2H_4)配比进行试验测量,得到了氢元素(H)能谱对被测样品能谱的加成关系,据此从水样品能谱中进行去氢化处理,即可得O元素的标准谱。同样,对于氯元素(Cl)标准谱的测量,使用了聚氯乙烯(C_2H_3Cl)样品,再将聚氯乙烯样品的能谱进行去碳化处理,即可得Cl元素的标准谱。

(3) 结果与分析:碳(C)、氧(O)、氯(Cl)这三种元素的标准谱示于图3.14、图3.15、图3.16,图中(a)为本装置测量结果,(b)为欧盟Euritrack项目测量结果。

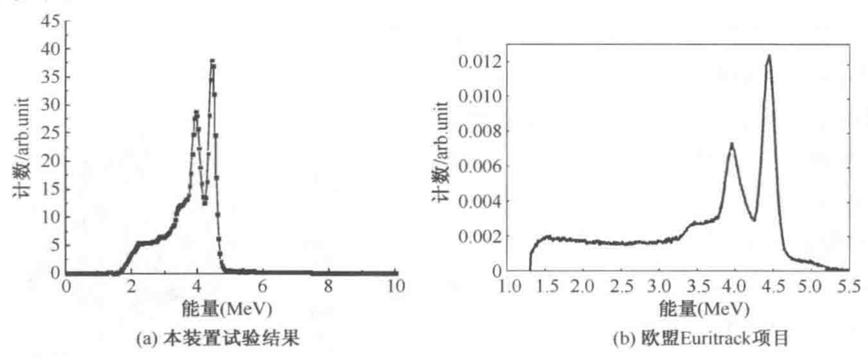


图3.14 C元素标准γ能谱

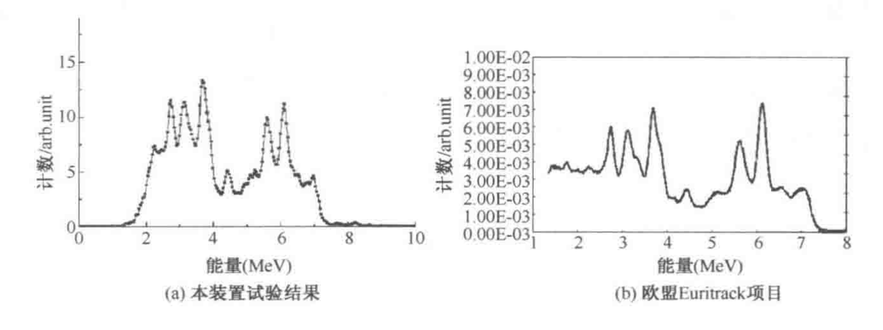
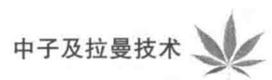


图3.15 O元素标准γ能谱

由图3.14~图3.16可见,本装置测量结果与欧盟Euritrack项目测量结果相比,在高能区相似,在低能区本底略低,这是由于本装置测量标准样品时,环境屏蔽较好,使用的α探测器时间分辨率优于欧盟试验项目。



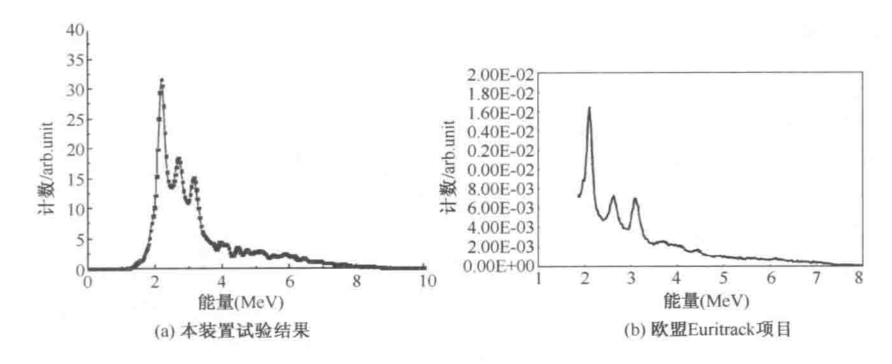


图 3.16 Cl 元素标准 γ 能谱

2) 毒品模拟物的 γ 谱测量

利用毒品模拟物测量获得的 γ 能谱可以作为标准谱存储，这几种毒品模拟物的 γ 能谱如图 3.17～图 3.21 所示。

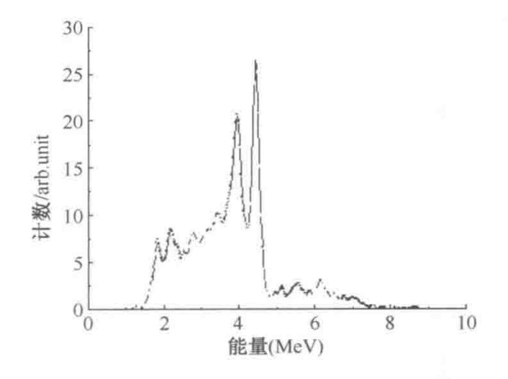


图 3.17 可卡因模拟物 γ 能谱

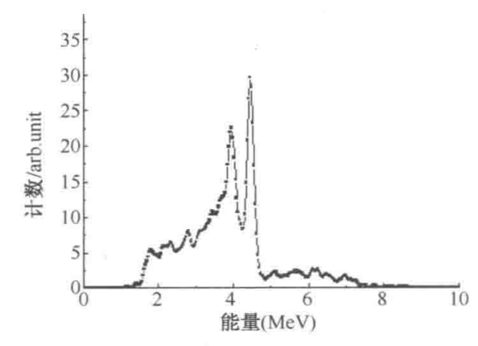


图 3.18 摇头丸模拟物 γ 能谱

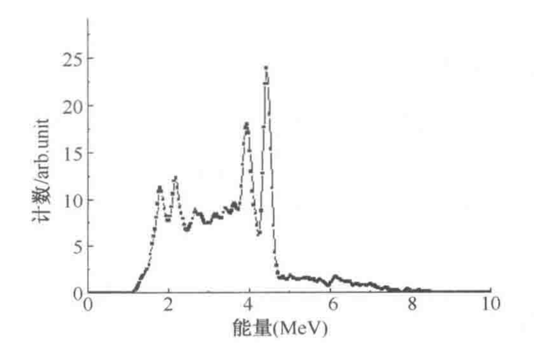


图 3.19 氯胺酮模拟物 γ 能谱

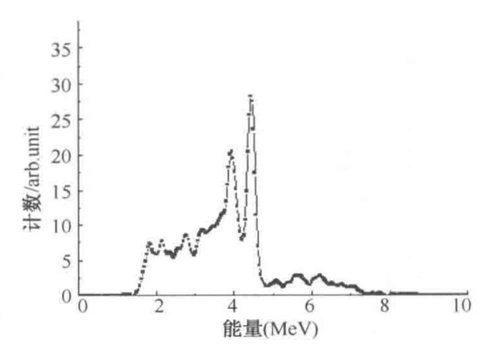


图 3.20 海洛因模拟物 γ 能谱



3）日常用品的γ能谱测量

该装置对于较常见物品（主要有包装材料、衣物材料、食品）进行了能谱测量。研究这些物品的能谱特性，将其γ能谱作为毒品识别目标标准数据，对检测到的γ能谱进行对比，可以快速进行毒品检测，提高检测效率。

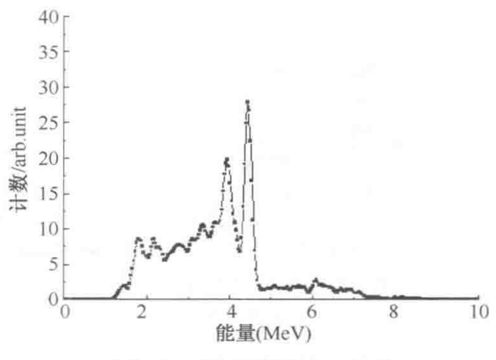


图 3.21　吗啡模拟物γ能谱

针对包装材料，选取了木头、人造革、纸、有机玻璃等，测量结果示于图3.22，由图可见，此类材料的O元素含量相对毒品较高，人造革含N元素也较高，可以很容易地与毒品区分开来。

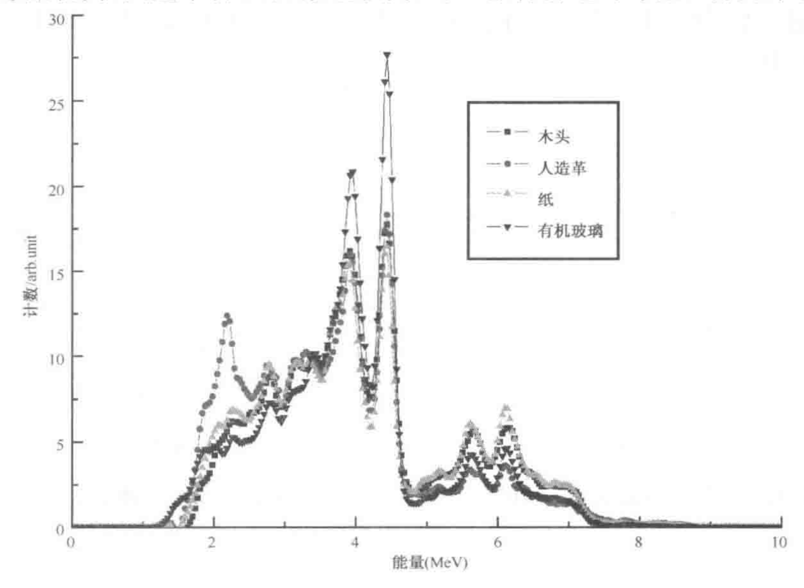
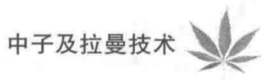


图 3.22　包装材料γ能谱

针对衣物材料，选取了常见的服装面料，包括聚酯、亚麻布、毛线、棉花、尼龙、涤纶等，测量结果示于图3.23，由图可见，此类材料中O含量稍高于毒品，若毒品隐藏于衣物中时，较难进行区分，可通过延长测量时间与精细的能谱分析来提高分辨能力。

针对食品，选取了面包、糖、饼干等，测量结果示于图3.24，由图可见，此类材料中O含量相对毒品较高，可以较容易与毒品区分开来。



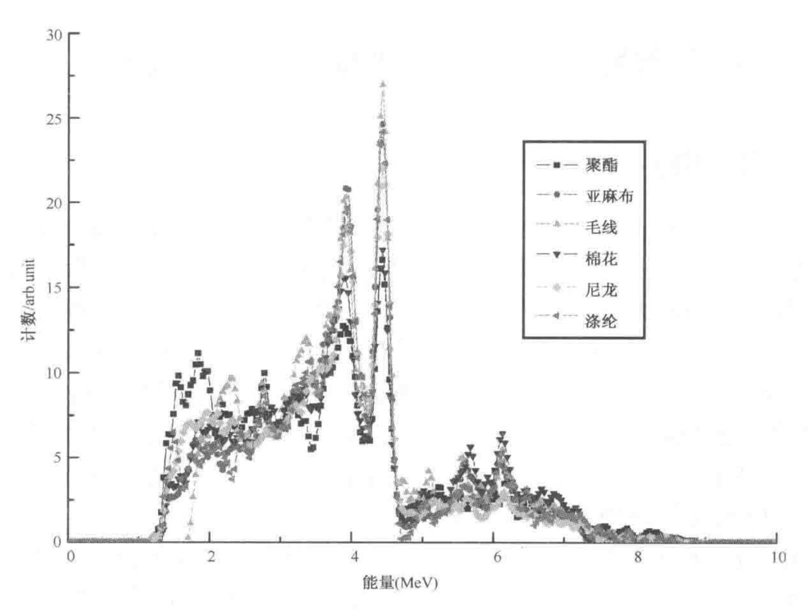


图 3.23 衣物材料 γ 能谱

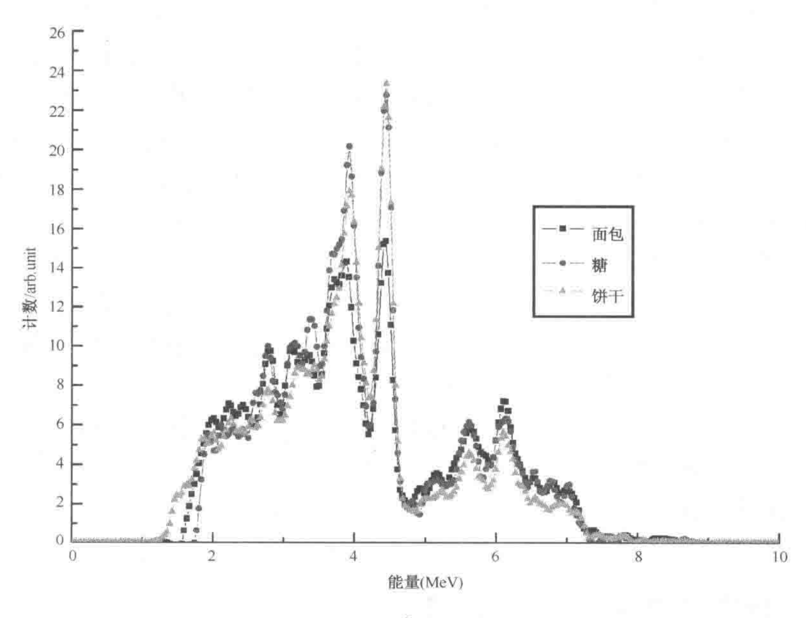


图 3.24 食品 γ 能谱



3.11 中子探测技术在安全检查中的分析与探讨

3.11.1 常见中子探测技术简介

基于当前形势，现场快速检测公共安全领域爆炸物和毒品是一项非常重要的工作。目前，应用于爆炸物和毒品现场检测的技术手段主要有金属探测仪、X 射线成像（透射成像、背散射成像、CT）技术、双能 X 射线成像技术、化学蒸气/颗粒分析法等。

较早采用的一种查缉爆炸物的技术手段就是金属探测仪，主要采用交变电磁场来探测爆炸物中的金属部件及雷管等发火装置上的金属元器件和电池等，从而实现对爆炸物的探测。随着爆炸物制作工艺和技术水平的提升，现在爆炸物中的金属部件也越来越少，液体炸药和塑料炸药的出现使得单一的金属探测手段已经无法满足日益隐蔽化和多样化的爆炸物探测实战需要。

X 射线成像技术虽然无法识别物品的元素种类，但可以实现对常见行李箱中不同物品的密度分辨，尤其对箱包夹层毒品藏匿具有显著的排查效果。此外，很多爆炸物的密度与常见生活用品接近，所以只从密度上探测爆炸物会发生漏检和虚警现象。双能 X 射线虽然可以识别等效原子序数，但不能识别物质种类。

化学蒸气/颗粒分析法是一种痕量检测技术，它需要对可疑物体或人员表面进行擦拭取样，然后对试样汽化后进行分析，也可以直接对环境气体进行取样分析。离子迁移谱技术和基于气敏传感器的电子鼻技术是在现场快速检测场景下被广泛使用的痕量物质检测技术。这两种技术适用于现场检测，因为它们检测灵敏度高，对微粒的检测精度可以达到纳克级别，对气体的检测精度达到 1×10^{-6} 甚至 1×10^{-9} 级别，检测时间短，一般在 10 s 左右。上海世博会采用了 52 台公安部第三研究所研制生产的爆炸物离子迁移谱探测器，有力保障了世博会的安全。这种技术对爆炸物制作人员或者爆炸物包裹表面留下的微量痕迹具有精确探测效果，但对于密封严实或蒸气压不高的物质，探测效果不显著。

以上几种技术手段是目前常用的爆炸物和毒品查缉方法，都有各自的优点和缺点。为了适应对恐怖活动的精准打击，在不同场合应用了一批新技术，包括中子技术、激光拉曼光谱、核四级矩共振、毫米波及太赫兹等。其中，中子技术的应用前景较为广阔，目前正在海关、港口、公路物流等领域逐步推广应用。

3.11.2 爆炸物中子查缉技术原理

犯罪分子通常都是将炸药与行李内的普通物品混合在一起，并且这些普通物品大部分是有机物品。因此，行李检测中的首要任务是将行李中的普通有机物品



与炸药区分开。炸药、毒品和有机物品通常都由 C、N、O 组成，但它们的含量大不相同：炸药含 O、N 量高，而普通有机物品 N、O 含量不是同时很高(参见图 3.25)。在图 3.25 右图中，炸药处于图中的右方(图中虚线内)，O、N 含量高，而普通有机物品绝大多数处于图 3.25 右图的其他区域。这种比例关系为区分爆炸物和普通有机物品提供了条件。

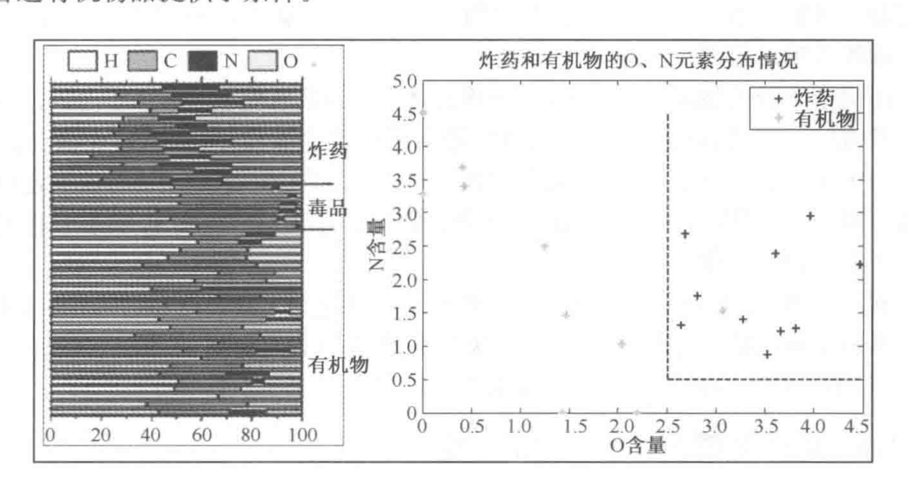


图 3.25 炸药和有机物中 C、N、O 的含量情况对比

中子感生瞬发 γ 能谱测量是一种能够对较大体积的物品进行实时元素组成鉴别的技术，对藏匿在手提行李、航空托盘和集装箱中爆炸物的检测非常有效。目前多项关于中子技术在爆炸物检测中的研究已经开展，如热中子分析(TNA)、快中子分析(FNA)、脉冲快热中子分析(PFTNA)、伴随粒子成像(API)等。其中 PFTNA 法能同时测量快中子和热中子产生的 γ 能谱，实现全元素测量。

PFTNA 主要采用氘氚脉冲中子发生器产生的脉冲快中子照射待测量物质，其脉冲宽度为 μs 量级，脉冲间隔约为 100 μs，在快中子脉冲宽度内测量快中子引起的 C 和 O 的非弹性散射产生的 γ 射线来确定物品中的 C 和 O 的含量。在两脉冲间隔内就通过测量热中子引起的 N 和 H 俘获 γ 射线来确定物品的 N 和 H 含量，由物品中 C、N、O、H 四种元素的含量比就可以识别是否为爆炸物及其类别。这种方法信噪比较高。

快中子分析方法以氘氚反应产生的快中子为探针，其能量达到 14 MeV。这种快中子与 C、N、O 等元素原子核相互作用时，会产生非弹性散射。产生的 γ 射线主要有：

$$n + {}^{14}N \longrightarrow {}^{14}N + n' + \gamma + 5.11\ \text{MeV}$$

$$n+{}^{12}C \longrightarrow {}^{12}C+n'+\gamma+4.43\ \text{MeV}$$

$$n+{}^{16}O \longrightarrow {}^{16}O+n'+\gamma+6.13\ \text{MeV}$$

这些 γ 射线具有能量高、产生截面大的特点，易于测量，且强度与被测物品中相应的 C、N、O 的含量成正比。通过测量 γ 射线的能谱来确定其强度，从而得到炸药和有机物品中 C、N、O 的含量，据此可以把炸药和普通有机物区分开来，实现爆炸物探测的目的。

在快中子分析技术中，伴随粒子成像技术(API)具有独特的优势，它通过采用位置灵敏的 α 探测器测量氘氚反应时伴随中子产生的 α 粒子的位置，结合氘氚反应时的中子 n 和 α 粒子(两者运动方向相反，接近 180°)的时间关系，即可确定中子飞行距离，从而可以得到爆炸物的空间分布情况。API 的空间分辨率很大程度上依赖于小直径靶的中子管。

利用 API 法可以得出 C、N、O 三种元素含量的空间分布图和粗略轮廓，从而有效识别任意形状的爆炸物。这种方法具有较高的空间分辨率和较强的识别能力，但对中子发生器和测量系统的技术要求较高。

3.11.3 中子查缉设备系统构成介绍

目前，在欧盟一些国家已经采用了针对大型车辆及集装箱的爆炸物及毒品的中子探测设备(见图 3.26)。

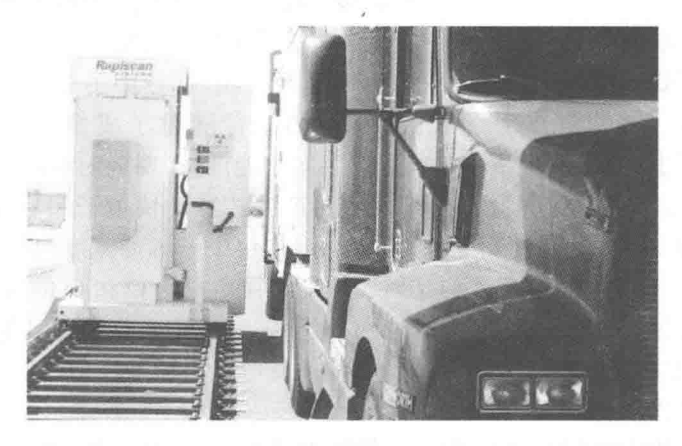


图 3.26 用于大型物流车辆爆炸物及毒品查缉的中子设备

从系统组成上来说，中子查缉设备主要包括以下部分：中子源、γ 射线探测仪、多道微机分析系统等(见图 3.27)，为了使 API 中子成像法有效，系统还需要配备高位置精度的 α 粒子探测器。

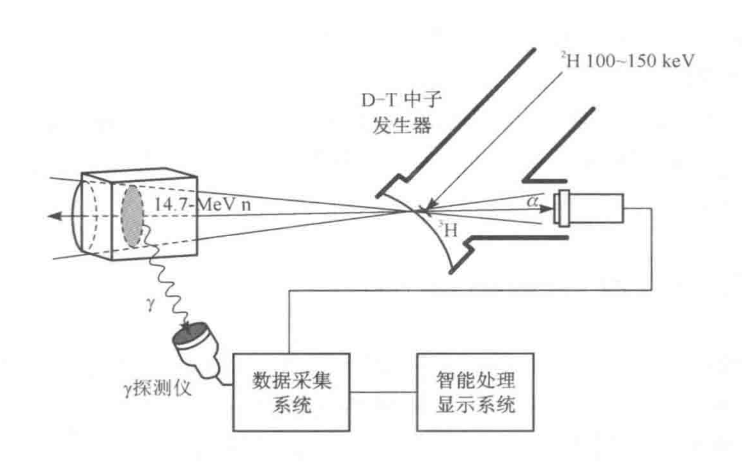


图 3.27 中子查缉设备系统构成

由于在检测炸药中元素产生的 γ 射线时，会受到周围物品中元素的 γ 射线干扰，为了测准隐藏在行李中的炸药所含的 C、N、O，这就要求检测系统必须是位置灵敏的，即必须把行李分成许多小区分步进行测量。实际应用中，完成爆炸物的检测所需时间不能过长，这就要求中子源强度足够大。目前，针对行李、炸药的检测精度在 50 g 左右，检测时间 1 分钟左右，探测准确度高于 85%。

在实际情况下，实现对行李的大通量在线检测，检测时间必须缩短，需要中子源具有 10^{10}/s 以上的产额。目前，我国已经开展了中子产额 10^{11}/s 的中子管的研究，美国正在对 10^{14}/s 的中子管进行实验开发。另外，在安检中，中子发生器的使用寿命需要进行改善，目前国内使用的中子发生器的寿命大都在2 000 小时左右，在中子产额和使用寿命方面都不能满足爆炸物及毒品在线检测的需求。

3.11.4 爆炸物及毒品检测技术的发展趋势

随着科学技术的发展，犯罪分子也开始利用高科技犯罪，行李藏爆和人体藏爆的检测越来越困难。在行李藏爆方面，中子查缉技术以其具有直接针对炸药本身的元素组成比例分析技术和非接触式探测成为很有前景的应用技术。目前，基于核四级矩共振、毫米波、太赫兹技术和激光拉曼技术等的检测也在不同场合开展了针对人体炸弹和液体炸弹等新情况的应用研究。与 X 射线查缉技术不同，太赫兹在远红外区，光子能量约为 X 射线的百万分之一，没有离子化辐射问题，具有较高的成像空间分辨率。因而，民众容易接受这种比较安全的毫米波及太赫兹技术，目

前美国和欧洲正在开展相关技术的进一步研究，我国在“十二五”科技规划中也开展了毫米波相关技术研究。

所以，远距离非接触式、低辐射或无辐射的安检技术将成为主流。针对不同的应用场景和物品空间堆放的复杂化，综合多种探测机制的多设备综合应用将成为爆炸物及毒品检测的趋势。

3.12 拉曼效应

拉曼效应早在1923年就被德国物理学家A. Smekal所预言，印度物理学家拉曼(C. V. Raman，1888—1970)于1928年首次发现拉曼散射效应，即当光穿过透明介质时被分子散射的光其频率发生变化，此发现在1930年荣获诺贝尔物理学奖。

拉曼效应发现以后，研究分子结构的主要手段便是拉曼光谱分析。20世纪60年代激光光源的问世以及弱信号检测技术的发展给拉曼光谱分析技术带来了新的契机。70年代中期，激光拉曼探针的出现给微区分析注入活力。80年代以来，凹陷滤波器的出现替代了双联单色器甚至三联单色器，使光源效率提高，入射光功率降低，光谱仪的灵敏度也有所提高。近年来，拉曼光谱技术已发展到共焦显微拉曼技术、表面增强拉曼技术、共振拉曼技术等，形成了拉曼光谱分析领域的技术体系。

拉曼光谱分析技术是一种分子结构表征技术，它是以拉曼效应为基础建立起来的，其信号来源于分子的振动和转动。不同的物质具有不同的特征光谱，可以通过拉曼光谱作定性分析；根据物质光谱拉曼散射强弱的特点，可以对物质做定量分析；对拉曼光谱谱带的分析，可对物质官能团及分子结构作分析。所以，激光拉曼光谱技术在物质鉴定、分子结构研究、化工过程、医学医药、生物化学、考古及宝石鉴定、公安与法学样品分析、反恐技术、食品安全、地质及环境科学等各个领域都得到了广泛的应用，越来越受研究者的重视。

尤其是激光拉曼光谱分析技术无需样品制备过程，是无损探测技术，适合水溶液分析，速度快，稳定性高，已在反恐禁毒领域逐步开始应用，中国奥运会、世博会等都采用了激光拉曼光谱仪来现场判别爆炸物、毒品等危险品。

3.12.1 拉曼光谱原理分析

拉曼散射(Raman Scattering)是指光通过介质时由于入射光与分子运动相互作用而引起的频率发生变化的散射(如图3.28所示)，又称拉曼效应。

其中，ν_v 仅与物质分子的振动或转动相关，因此可通过拉曼光谱进行物质定性分析。

同时，拉曼信号强度与产生拉曼散射的待测物浓度成正比，即：

$$I = K\Phi C\int_0^b \mathrm{e}^{-(\ln 10)(k'+k)z}h(z)\mathrm{d}z \qquad (3\text{-}16)$$

因此可用拉曼光谱进行物质定量分析。

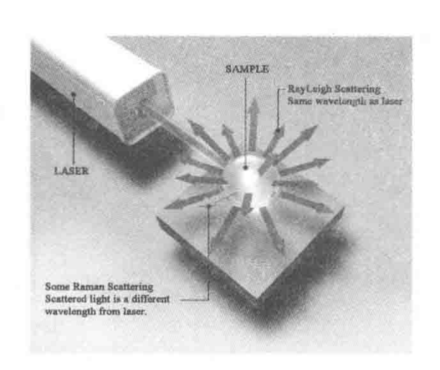


图 3.28 激光拉曼散射

电磁学解释：样品分子被入射光照射时，光电场使分子中的电荷分布周期性变化，产生一个交变的分子偶极矩。偶极矩随时间变化二次辐射电磁波即形成光散射现象。单位体积内分子偶极矩的矢量和称为分子的极化强度，用 P 表示。极化强度正比于入射电场：

$$P = \alpha E \qquad (3\text{-}17)$$

式中：α 被称为分子极化率。在一级近似中 α 被认为是一个常数，则 P 和 E 的方向相同。设入射光为频率 ν 的单色光，其电场强度 $E = E_0\cos 2\pi\nu t$，则

$$P = \alpha E_0\cos 2\pi\nu t \qquad (3\text{-}18)$$

如果认为分子极化率 α 与原子间的振动有关，则它应由两部分组成：一部分是一个常数 α_0，另一部分是以不同简正频率为代表的分子振动对 α 贡献的总和，这些简正频率的贡献应随时间做周期性变化，所以

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \alpha_n\cos 2\pi\nu_n t \qquad (3\text{-}19)$$

式中：α_n 表示第 n 个简正振动频率，可以是分子的振动频率或转动频率，也可以是晶体中晶格的振动频率或固体中声子散射频率。因此

$$\begin{aligned} P &= E_0\alpha_0\cos 2\pi\nu t + E_0\sum\alpha_n\cos 2\pi\nu t\cos 2\pi\nu_n t \\ &= E_0\alpha_0\cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2}E_0\sum\alpha_n[\cos 2\pi(\nu-\nu_n)t + \cos 2\pi(\nu+\nu_n)t] \end{aligned} \qquad (3\text{-}20)$$

上式第一项产生的辐射与入射光具有相同的频率 ν，属瑞利散射；第二项为包含有分子各振动频率信息 ν 在内的散射，其散射频率分别为 $(\nu-\nu_n)$ 和 $(\nu+\nu_n)$，前者为斯托克斯拉曼线，后者为反斯托克斯拉曼线，见图 3.29 所示。

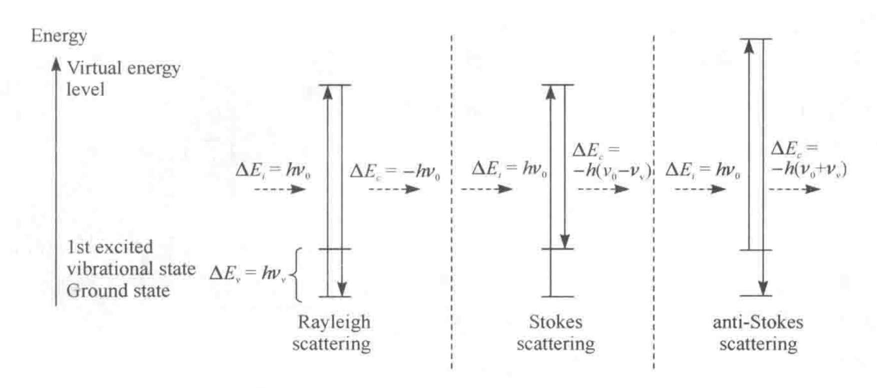


图 3.29 瑞利散射、斯托克斯散射、反斯托克斯散射

3.12.2 拉曼分析方法的特点

拉曼光谱技术从物质的分子振动光谱来识别和区分不同的物质结构，是研究物质分子结构的有效手段，其优点体现于以下几点：第一，激光拉曼光谱检测技术无需样品制备过程，对样品形状、大小、温度、状态要求低，可在固体、液体、气体、溶液等物理状态下测量；对样品量基本没有要求，可适于微量和痕量样品分析。第二，拉曼散射采用光子探针，是一种无损探测技术，可以针对那些稀有或珍贵的样品来进行分析。第三，由于水是很弱的拉曼散射物质，无需考虑水分子振动的影响就可直接测量水溶液样品的拉曼光谱。第四，激光拉曼光谱成像快速、简便，分辨率高，仪器特性稳定，使用简单，维护成本低，非常适合用于现场检测领域。

3.12.3 国内外发展

国外激光拉曼技术研究开始较早，目前已经有从大型激光拉曼仪器到便携式激光拉曼仪器等各种系列产品问世。如法国 HORIBA Jobin Yvon 公司、美国 BWtek 光电科技有限公司、英国 Renishaw 公司、美国 Ahura 公司等都是著名的生产激光拉曼光谱仪的企业。

HORIBA Jobin Yvon 公司的 LabRAM Aramis 全自动激光拉曼光谱仪（如图 3.30），覆盖紫外到近红外全光谱范围，独有的 4 块光栅自动切换，4-Notch 滤光片自动切换装置（JY 专利），是目前最先进的大型激光拉曼光谱仪之一。

图 3.30 LabRAM Aramis

Renishaw 公司的便携式拉曼光谱仪 RA100（如图 3.31），采用了多项专利技术。主要有双瑞利滤光片、数字化显微共焦技术（无需调节针孔，并可连续调节共



焦深度，大大提高了仪器的光通量和稳定性）和同步连续扫描技术（可一次性连续获取任意宽波段范围光谱——拉曼及发光光谱），无需人为解谱，无需使用低分辨率的光栅，保证高分辨率。

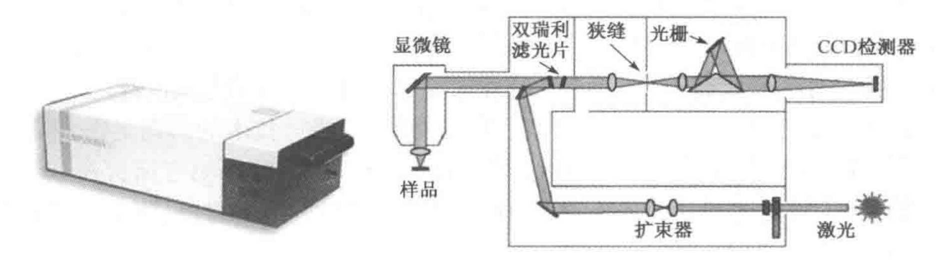


图 3.31 RA100 便携式拉曼光谱仪及光路结构示意图

BWtek 公司的 BTR111-785 便携式拉曼光谱仪（如图 3.32 左图所示），采用了 TE 制冷控温 2 048 元 CCD 传感器和基于"CLEANLAZETM"技术的高纯度 785 nm 窄线宽激光光源，结构小巧，应用广泛。仪器测量汽油获得的拉曼光谱如图 3.32 右图所示。

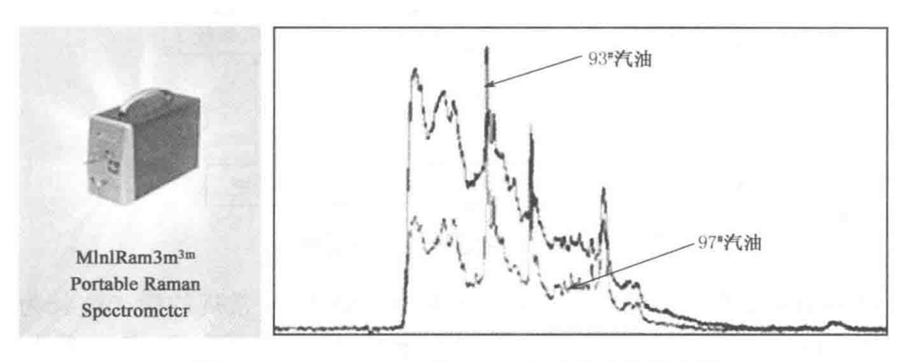


图 3.32 BTR111-785 拉曼光谱仪及汽油拉曼光谱

Ahura 公司的 FirstDefender（如图 3.33）采用了光学引擎（Optical Engine）技术来增加拉曼散射的强度并采用电制冷的 CCD 探测器来降低探测器的漏电流，提高探测灵敏度，图 3.33 中工作人员用 First-Defender 检测可疑物品。





图 3.33 FirstDefender 产品和现场使用图

同时，国外也建立了标准的激光拉曼光谱数据库，最著名的就是 Sadtler 拉曼光谱数据库，它包含约 3 400 张拉曼谱图，分为两

大子库和其他一些小库。两大子库中，基本单体和聚合物拉曼库 1 680 张，无机化合物拉曼库 1 630 张。

我国目前高档的激光拉曼光谱仪主要依赖进口，国内生产厂家几乎没有。国内有一些企业在生产实验级的拉曼光谱仪，具有一定的研究和生产基础。同时，中科院上海光学精密机械研究所、长春光学精密机械研究所有相关的激光拉曼技术研究，上海交通大学、复旦大学等高校有相关的激光拉曼理论研究，并拥有先进的测试仪器。

公安部第三研究所早在 2003 年就开始激光拉曼光谱技术的研究工作，多次立项进行预研、关键技术攻关、产品研发等工作。2008 年公安部第三研究所研制成功 AY01-01 液态违禁品快速检查仪，用于现场排查各类液态毒品、爆炸品和危险化学品等。

3.12.4 拉曼光谱仪

激光拉曼光谱仪一般由 5 个部分构成，即激光器、光学系统、计算机系统、软件系统、控制系统，如图 3.34 所示。

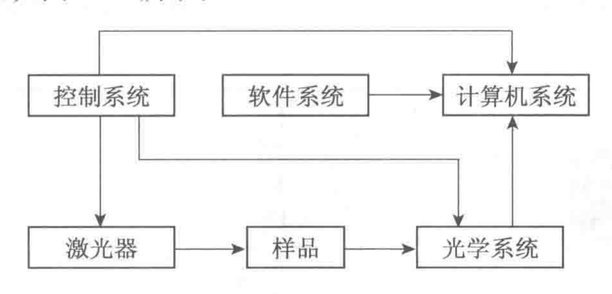


图 3.34 拉曼光谱仪的体系结构

(1) 激光器：激发光源一般采用大功率单色激光器，常规的激光波长为 532 nm、785 nm、1 064 nm 等，功率范围是几十毫瓦到数百毫瓦不等。在一些大型拉曼光谱仪上，也有采用多个激光器。

(2) 光学系统：主要包括聚光、集光、滤光、CCD 等光学部件，收集激光入射样品的散射光，滤除瑞利散射，并将拉曼散射光送入 CCD 进行光电转换，变成数字信号后送入计算机系统。

(3) 计算机系统：进行数据采集、软硬件接口的部件。

(4) 软件系统：对光谱进行预处理、谱分析、样品识别的软件部分。

(5) 控制系统：根据测量要求调节光学系统、激光器的部件。

3.12.5 拉曼光谱仪光学系统

激光拉曼光谱仪的光学系统的工作过程参见图 3.35，描述如下：

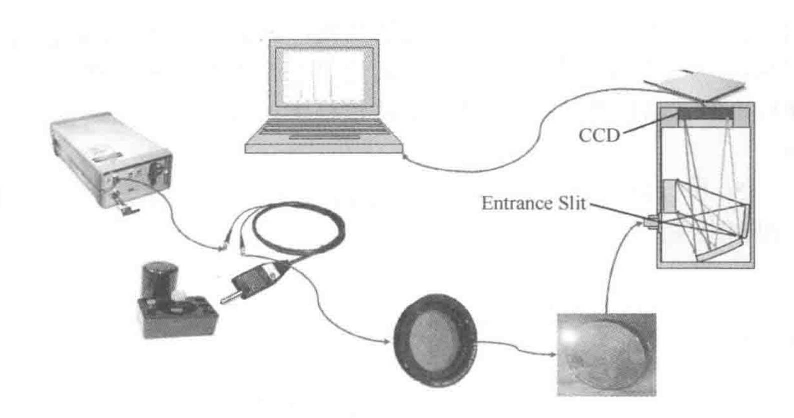


图 3.35 激光拉曼光谱仪的光路结构

(1) 激光器发出激光,入射至样品表面,产生瑞利散射光及拉曼散射光。

(2) 采用收集装置,将散射光收集至光纤,收集探头顶端可以加载聚焦镜头。

(3) 采用窄带带阻滤波器将瑞利散射光光强衰减至原强度的 10^{-6} 以上。

(4) 将拉曼散射光耦合后通过狭缝,进入光谱仪。

(5) CCD 在低温下工作,将拉曼光谱转换成电压信号后数字化,传送至计算机。

3.12.6 拉曼光谱仪软件系统

拉曼光谱仪的软件系统主要功能是对激光激发的拉曼光谱做出反应,当然也要从设备自身的自检等角度给出一些反馈信息,通常用于毒品检测的拉曼软件功能实现要求有:

(1) 采集拉曼光谱。

(2) 对拉曼光谱进行分析,对违禁品进行识别或判断。

(3) 存储拉曼光谱检测记录。

(4) 创建和存储部分违禁品的拉曼光谱的标准谱线。

(5) 反馈系统的部件状态,如激光器状态、光谱仪状态、电源状态和温度等信息。

(6) 智能操作。

(7) 必须要稳定、可靠。

(8) 必须考虑到一次光谱的获得与处理时间要控制在较短时间(秒级)。

3.12.7 常见毒品的典型拉曼光谱

目前,用于毒品检测的主要技术有 X 射线背散射技术、离子迁移谱技术、激光

拉曼光谱分析技术等。毒品通常为粉末、结晶或片剂等，易与日用品、食品混合，但纯品不常见，特别是近年来易制毒化学品大量用于毒品加工，而在缉毒工作中缺乏现场快速精确的毒品检测技术，使得便携式拉曼光谱仪在这一领域得到越来越广泛的应用。

从图 3.36 可以发现，毒品的特征信息丰富，通过与日常用品的比对，可以将毒品准确地识别出来。

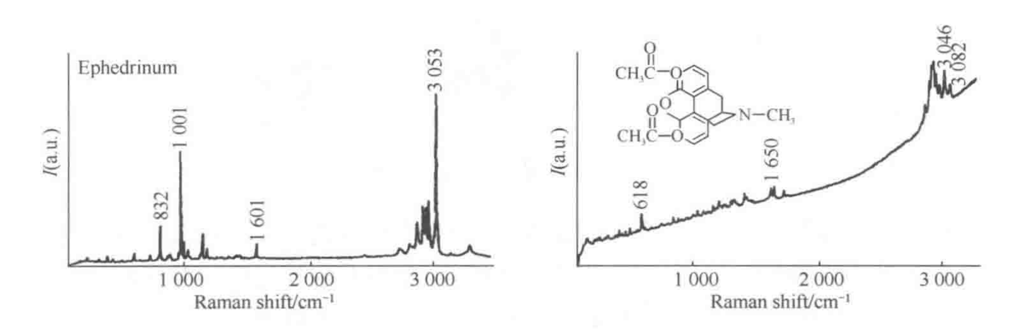


图 3.36　麻黄碱盐酸盐与海洛因拉曼光谱

3.12.8　其他拉曼光谱技术

1) 表面增强拉曼光谱技术

1974 年 Fleischman 等人已经接触到一种新的物理现象，但没有意识到。他们首次在电化学池中观测到吸附在粗糙银电极表面上的单层吡啶分子的强拉曼散射信号。直到 1977 年，Jeamaire、Van Duyne、Albrecht、Creighton 等人才分别独立地证明在 Fleischman 等人的实验中平均每个吡啶分子的拉曼信号增强了 10^6 倍，这就是表面增强拉曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)效应。简单地说，SERS 就是当物质分子吸附在某些经过特殊处理的金属表面时，其拉曼信号的强度大大增强的现象。10^6 倍表面信号的增强相当于将人们所感兴趣的表面单层分子(或离子)放大成为 100 万层，因而 SERS 能有效地避免溶液相中相同物种的信号干扰，轻而易举地获取高质量的表面分子信号。SERS 出现后很快在表面科学、分析科学和生物科学等领域得到广泛的应用，为深入表征各种表面(各种固液、固气和固固界面)的结构和过程提供分子水平上的信息，如鉴别分子(离子)在表面的键合、构型和取向以及材料的表面结构。

表面增强拉曼散射的特点有三个方面。

(1) SERS 效应具有很大的增强因子，据精确计算，吸附在粗糙的银、金或铜表面的分子散射截面要比普通分子增强 $10^4 \sim 10^7$ 倍，吸附在银纳米表面的增强因子

可达 10^{14}。

(2) SERS 具有表面选择性,即物质分子可以吸附的金属表面种类有限。

(3) 具有 SERS 效应的金属表面要有一定的粗糙度,不同的金属对应于最大增强因子的表面粗糙度是不同的,如银表面平均粗糙度达到 1 000 Å 时在可见光范围内具有最大的增强因子,铜在粗糙度为 500 Å 左右时,在红光范围内具有最好的增强效果。

2) 远程拉曼光谱探测技术

远距离拉曼光谱探测由于条件要求高,设计复杂,国外有几家单位正在开展这方面的研究工作。比如 Carter 等人将脉冲激光与门控增强 CCD 探测器结合起来,当探测器与脉冲激光系统耦合在一起后,通过门控探测器排除了一大部分背景光,降低了拉曼本底,最终获得了积分时间 100 s 条件下可以达到 2.5×10^{-4} 的探测精度的结果。夏威夷大学地理与空间物理学院为 NASA 开发的星球表面矿物成分的远距离拉曼谱分析,在星球上最远可以达到 66 m 的探测距离。瑞典武器与防护研究中心也相应地开展了这方面的研究,他们的作用距离是 30 m。

国内的大连物化所有过用类似门控增强 CCD 的方法做消荧光处理的报道,国内在远距离拉曼光谱探测方面仍没有相关的报道。

3.12.9 发展趋势

拉曼光谱仪在非均相固体检测中的应用不是特别广泛是因为拉曼散射截面小的原因,因而表面增强拉曼光谱技术最近得到了实用性的研究。表面增强拉曼光谱技术克服了拉曼光谱灵敏度低的缺点,可以获得常规拉曼光谱所不易得到的结构信息。据报道,美国利用增强拉曼光谱技术,将上万亿根银纳米线制成薄层作为探测器,研制出一种可检测痕量危险化学制品的新型探测装置。我国也有用表面增强拉曼光谱技术对接触毒品后微量残留进行检测的研究报道。

得到广泛研究的还有拉曼光谱与其他光谱联用技术。红外光谱(IR)与拉曼光谱互为补充,在化学分析中是相辅相成的两种分析方法。红外光谱与拉曼光谱的联用给毒品、爆炸品等违禁品检测提供了更加精确的结果。气相色谱(GC)作为一种有效的分离手段应用面极广,将表面增强拉曼光谱技术作为气相色谱的一种检测器也已有应用,此方法分析吡啶类化合物取得满意的结果。国内研究所也在预研利用离子迁移谱技术(IMS)的高灵敏度与拉曼光谱技术的高精确度相结合进行违禁品的探测技术。

在一定距离外进行爆炸品的探测预警一直是防爆领域的技术难题。最近欧洲的研究机构报道了一种远程拉曼光谱技术,这一技术可保护现场人员安全,该技术在远处定向发射激光束到可疑物品上,通过特殊的收集装置获得的拉曼散射光来

分析判断其是否为爆炸物。

厦门大学成功地研制了激光拉曼光谱与扫描隧道显微镜联用仪器，可以实时研究分子结构信息和分子微观形貌，为激光诱导纳米加工提供了一种技术手段。

4　基于离子迁移谱技术的毒品查缉技术

毒品是当今世界的一大公害，不仅使各国资金大量流失，而且造成了一系列严重的社会问题。仅以吸毒、贩毒给国家造成的资金流失为例，据国际刑警组织统计，全球每年毒品交易额高达8 000亿～10 000亿美元，全球约有2亿人使用毒品，吸毒人群遍及全球200多个国家和地区，每年因滥用毒品致死的人数超过20万，上千万人因吸毒丧失劳动能力。我国当前禁毒形势总体稳定，并呈现出持续好转的势头。但是，受全球毒情恶化的大环境影响，加上国内众多滋生、诱发毒品违法犯罪的消极因素，我国禁毒工作所面临的形势依然非常严峻。当前毒品犯罪主要有以下特点：一是在犯罪形式上，毒品共同犯罪所占比例高，且呈团伙化、家族化、集团化趋势。二是在犯罪类型上，走私、贩卖、制造、运输毒品是主要类型。三是在毒品来源上，“金三角”缅北地区仍是对我国危害最大的毒源地；同时，来自“金新月”阿富汗的毒品也明显增多。四是在毒品种类上，一些犯罪分子更多地把触角伸向冰毒、K粉以及含有多种成分的混合型、新类型毒品。五是在犯罪手段上，花样翻新，高度隐秘，如租用废弃厂房、在人群聚居区制造毒品，将毒品混杂于其他物品中邮寄、托运或者体内藏毒，利用怀孕或者哺乳期妇女等特定人员运输毒品等。

毒品检验就是应用化学、物理、生物以及现代仪器分析的原理和技术，对毒品可疑物质进行快速、准确的鉴别与测定，是打击毒品违法犯罪的一种重要手段。通过毒品检验，可以确定检材中是否存在某种或某类毒品以及含量多少，为公检法机关打击毒品违法犯罪提供科学依据。目前毒品检验的技术和方法较多，除了传统的化学方法外，仪器分析方法在毒品检验中应用越来越广，特别是离子迁移谱分析技术（Ion Mobility Spectrometry，IMS）在毒品检验中的广泛使用，对查获的毒品进行准确的定性和高灵敏度测量，为有关部门制定合理的禁毒策略提供有益的参考，也为公安机关打击制贩毒活动提供科学的证据。

4.1 IMS 技术概述

4.1.1 IMS 技术简介

20 世纪 60 年代末出现的 IMS 技术是一门新的化学分析和检测技术，此项技术是通过研究物质离子或离化分子的迁移率(Mobility)以及在特定条件下在迁移谱上的表征来实现分子的高灵敏度检测。在 IMS 技术中，离子的迁移率是该技术所表征的一个重要物理量。迁移率是离子本身的一种特性，是离子在电场作用下运动时的固有物理特征。在实际的 IMS 分析过程中，在确定的温度、气压、电场条件下，将待测样品分子离化，然后让样品离子在一弱电场的作用下发生迁移并被探测器探测分析。通过测定离子穿过确定距离的迁移时间或者说迁移速度即可间接获得离子的迁移率[6]。

在 IMS 技术的测量中，离子的迁移率 K 定义为单位电场 E(V/cm)下的离子迁移速度 V_d(cm/s)，即

$$K = V_d/E \tag{4-1}$$

离子的迁移率 K 与测量时迁移管(Drift Tube)内的等效温度 T_{eff}、被测离子的性质及迁移气体(Drift Gas)的性质等密切相关。

只要迁移管内的迁移气体和管内的温度确定，每种化学物质的离子都有一个固定的 K 值。部分毒品的迁移率如表 4.1 所示：

表 4.1 部分毒品的迁移率

化合物	摩尔重量	迁移率 K	载气/迁移气体	温度 T
海洛因(Heroin)	369 g/mol	1.04 $cm^2/(V \cdot s)$	空气/空气	220℃
可卡因(Cocaine)	303 g/mol	1.16 $cm^2/(V \cdot s)$	空气/空气	220℃
吗啡(Morphine)	285 g/mol	1.22 $cm^2/(V \cdot s)$	空气/空气	220℃

通过精确测定离子的迁移率，即可准确地确定该离子的属性，也就能够探测出被测样品中是否存在所要查找的化学物质成分，从而用于极微量毒品或爆炸物的侦查。

4.1.2 IMS 技术的发展历程

与 IMS 技术密切相关的大气压离化化学理论的发展历程开始于 19 世纪末 20 世纪初。早在 1880 年至 1910 年，人们就对环境大气的物理和化学特性作了深入详细的研究。当时，空气能被 X 射线或放射性物质电离形成离子的观点已经建



立，但是，真空质谱技术的出现和发展导致人们对这一问题的关注越来越少。在20世纪初之后的半个多世纪时间里，人们几乎没有对大气压下空气的离化作过深入细致的研究工作。不过，迁移管/质谱技术、离化探测器以及空气离化化学等问题的研究给后来的IMS技术的发展提供了丰富的背景信息和资料。也就是说，IMS技术中的化学离化和反应理论的研究要比IMS技术本身的发展早得多。

在IMS技术诞生以前，质谱分析(MS)技术和气相色谱(GC)技术作为化学分析方法已经发展得比较成熟。但是随着时代的发展，仪器的小型化以及分析时间的减少化是人们迫切希望解决的问题，对简单快速、操作方便、实时性、小型化的分析检测仪器的需求越来越明显，而这正是MS和GC所不能满足的，在这种情况下，IMS技术应运而生。

第一台IMS仪器诞生于1965年，一个名为Franklin GNO Corporation的研究机构意识到可以制造一台仪器，并利用离子迁移原理进行化学分析。当时他们面临的问题是在环境大气压下，寻找一种方法将空气中某种化合物产生的负离子分离。很快人们就发现IMS技术有着更广泛的应用范围，它不仅可以把负离子从化合物中分离开，还可以用来对很多种有机分子进行微量分析。之后各种相关专利相继出现。

IMS作为一种化学分析技术，主要用来分析混合气体中存在的微量可疑气体成分，对非气体成分则利用各种方法汽化后再进行分析。与MS及GC相比，IMS技术在原理上和它们具有相似之处，但同时有着自己的独特优点。IMS技术不像质谱分析那样工作在高真空条件下，而是工作在大气环境气压条件下。同时IMS技术的分析速度又比气相色谱的分析速度快很多倍。除此之外，IMS还有着其他优点，比如灵敏度高、仪器简单、体积小、重量轻、功耗低等，完全可以做到小型化、微型化，更能适合机场、海关等不同类型场合的需要。因此，近几十年IMS技术得到了飞速的发展。

由于IMS技术本身仅能对不同的离子进行分离，不能精确测定离子的具体形式，因此限制了人们对它作进一步的研究。几乎从IMS诞生开始，人们就把IMS技术和MS技术结合起来，形成IMS-MS，使得IMS产生的离子谱线可以通过MS技术进行进一步的分析，很大程度上促进了人们对IMS中离子分子反应过程的研究。同时，鉴于IMS技术的选择性不是太好，人们又发展了GC-IMS，即让样品首先通过气相色谱仪进行预分离，然后再通过MIS进行分析，这样可以进一步提高IMS的选择性。

近年来，IMS装置的研究主要集中在以下几个方面：

1）使用不同的采样和进样方式提高仪器的选择性和抗污染性能

常规的IMS进样技术有试纸采集加热解吸进样、气泵吸入通过半透膜进样、



激光解吸进样等方式。膜接口进样简单轻便，可以过滤掉载气中的某些干扰成分，增加某些化合物的选择性，适合手持式 IMS 系统，但是膜会降低灵敏度。鞘流体进样是一种连续可控的进样方式，应用在 IMS 上，可以满足在线监测、连续进样的需要，避免 IMS 饱和，改善浓度响应的线性范围，有利于定量工作。通过改变鞘流体的流量，可以引起固定浓度分析物响应的显著变化。

采用硅树脂渗透膜进样，一般同时配以载气流量控制装置，这样可以方便地控制样品的浓度，提高进样的选择性，对液体样品以及混合溶液的检测很方便。

对于塑胶炸药等室温下饱和蒸气压较低的样品的检测，需要使用一些预富集手段，以收集到足够量的样品分子来增强仪器的响应，提高检测灵敏度。

通过在载气中掺杂适当的反应气体（如氯化物或溴化物等）的方法可以改变反应离子的种类和能级状态，因而影响产物离子的形成和产率，提高 IMS 对特定样品的选择性和特征性。

2）发展不同的离子化方式

离化方式随着 IMS 技术的发展也有了很大发展，出现了电晕放电离化、电喷雾离化、光致离化、激光离化以及火焰离化等多种和传统 MIS 放射性离化完全不同的离化方式。

负极性电晕放电所产生的电子流大约是^{63}Ni 产生的 100 倍，因此可以生成更多的负离子，提高灵敏度，降低探测极限，增大线性范围，并且可以使用更窄的注入脉冲，提高分辨率，非常有利于检测高电负性的化合物，如 TNT 等爆炸物。缺点是放电产生的离子能量较高，容易生成较多的碎片离子，使谱线复杂化。

电喷雾电离(ESI)技术和 MIS 技术的结合既可用于分析挥发性有机化合物，还广泛应用在生物有机样品如氨基酸等的分离和检测上，大大扩展了 IMS 的应用领域，突破了传统 IMS 不能分析非挥发性和高相对分子质量化合物的限制。另外，ESI 技术还可以直接检测水溶液，在环境污染物检测方面有很大的发展前途。二级电喷雾电离(SESI)是在 ESI 基础上发展起来的一种新的电离方法，它是用电喷雾带电液滴去离子化气相中的中性样品分子，已有其用于 IMS 装置对违禁药品检测的相关报道。

激光电离源不易饱和，可以拓宽 MIS 方法的线性范围，还能提高 IMS 的选择性，不易生成碎片离子，简化了迁移率谱和数据采集部分。缺点是体积大，成本高。

3）新型迁移管研究

在传统的 MIS 中，迁移率和电场强度的大小是无关的，此时电场强度要低于 1 000 V/cm。在电场强度 E 比较大($E \geqslant 1\ 000$ V/cm)时，离子迁移率 K 会随着电场强度的变化而改变，不再是一个常数，可表示为 $K=f(E)$。1993 年，I. A. Buryakov 等提出了一种新型的 IMS 技术，利用高场强下离子迁移率对电场强度的变

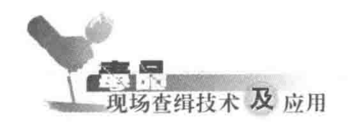


化来分离不同种类的化合物，即高场强非对称波形离子迁移谱。和传统 IMS 技术相比，这种技术的突出优点是没有离子门、格栅、迁移环等不利因素，使 IMS 更易于小型化并降低成本。这种谱线以补偿电压为特征值，适应范围更加广泛，是目前 IMS 装置的发展方向。

4.1.3 IMS 技术的研究现状

传统的 IMS 技术经过近 40 年的发展已经比较成熟，也已经有了商品化的产品，如美国的 Ion Track Instruments 公司以及英国的 Graseby Technology 公司生产的 IMS 产品已经在检测毒品、爆炸物以及生化武器方面得到了广泛而卓有成效的应用。IMS 可以检测到的爆炸物包括 RDX、TNT、PETX、Semtex、硝酸盐类等，还能有效检测上百种毒品及麻醉剂，如海洛因、可卡因等，能检测的化学毒剂则包括神经类和糜烂性毒气等。而且 IMS 能够准确快速地探查诸如交通工具、人体、行李及空气中含有的爆炸物、毒品或有害物质的细微痕迹，确认其是否安全。目前，商品化的 IMS 仪器在检测毒品方面灵敏度基本上在纳克级别，而检测爆炸物的灵敏度会更高一些，检测时间在 5～20 s 不等。正是由于 IMS 技术具有灵敏度高、检测时间短以及可以做到小型化等优点，更能适合机场、海关等不同类型场合快速、高效检测的需要，因此在这些地方得到了广泛的应用。

在电离方式方面，离子迁移谱常见的 IMS 电离技术包括放射源电离、光电离、火焰电离、脉冲放电电离、电晕放电电离以及表面电离。在 IMS 技术中，最常用的电离技术是 6 W 放射源电离。放射源电离的最大优点在于结构设计简单，不需要配备外部电源和附加的电路，因此不会发生功能故障。但放射源电离也有它本身固有的缺点，这是因为其电离能较高，对绝大多数化学物质都能电离，会导致离子迁移谱的选择性较差。光电离较常用的是紫外光电离，可以有选择性地电离相关物质，增强 IMS 的抗干扰能力，简化数据处理程序。但是，由于光电离需要配备外部电源，这就使离子迁移谱仪结构复杂化，增加了仪器的故障率。从整体性能上看，光电离源无疑是 IMS 电离源的发展方向。另外，最新研制的表面电离技术由于其自身的优势，如体积小、可控性强、选择性好等，虽然目前还没有定型的产品，但可作为人们今后的关注方向。最近，出现了大气压力下和真空下激光解吸附/电离 IMS，使得 IMS 可以对生物大分子和聚合体进行检测，利用基质辅助激光解吸电离（MALDI）方法还能蒸发金属、玻璃和陶瓷等固体基质上吸附的有机化合物，可用于直接分析固体样品，扩展了 IMS 的检测范围，同时也证明了用表面电离 IMS 可以在很低的电离能时对污染物进行检测。1993 年 Buryakov 等人提出一种新型的 IMS 技术，即利用高电场强度以及和传统 IMS 几乎完全不同的工作原理实现离子的迁移，此时迁移率和电场强度成一种线性关系。这种技术被称为场不



对称 IMS(Field Asymmetric IMS, FAIMS)。FAIMS 是在 IMS 技术的基础上发展起来的,最大特征就是通过各种高低电场作用形成一个离子过滤器,可以高效率地分离干扰气体分子与待检测的目标分子,从而提高检测的选择性,同时也可以显著提高检测的信噪比,从而提高检测灵敏度。与传统 IMS 相比,它的突出优点是没有离子门、栅网、迁移环等不利因素,降低了 IMS 成本并且使 IMS 实现了小型化。1998 年 Baumbach 等人用激光电离源 IMS 对土壤进行了检测,进一步扩展了 IMS 的应用范围,证实了用可调谐激光器作为电离源的 IMS 可以对石油产物进行检测。离子迁移谱仪是一种简便可靠的现场分析仪器,可以同时监测正负离子,因此可以同时监测神经性毒剂、糜烂性毒剂、血液性毒剂和窒息性毒剂等多种化学战剂,这也是 IMS 技术迅速发展的原因。又由于漂移管内能够保持恒温低湿条件,所以离子迁移谱仪也常被用于装备海陆军防化部队,尤其是针对海军舰艇部队所处的高温高湿环境。由于 IMS 是达到分子水平的高灵敏探测技术,相应的仪器具有极低的检测限,添加真空进样系统,可以痕量检测颗粒状被测对象。离子迁移谱仪可以在几秒钟内检测信件、包裹和垫板等不同形状、不同尺寸的物体内的爆炸物,同时也可以用于对人体随身携带物的探测。海关部门越来越多地使用 IMS 监测仪器监测毒品和麻醉剂等违禁药品。国家各级安全部门可以采用 IMS 高灵敏探测技术检测爆炸物,以保证国家和人民的生命安全。由于 IMS 先进的检测技术大大加强了海关、机场等重要关口对携带物和包裹的监测力度,有力地打击了走私贩毒等犯罪活动的实施。近些年来,IMS 监测仪器还被用来进行环境、水污染、火灾、食品以及化工厂中的有毒气体等监测。

4.2 IMS 毒品侦查仪

4.2.1 IMS 毒品侦查仪原理

离子的迁移率是物质离子本身的一种属性。IMS 毒品侦查仪正是通过精确测定物质离子的迁移率来达到分析和探测不同毒品的目的。

从根本上讲,IMS 技术是一个离子分离技术。待测样品分子在离化源的作用下,在环境气压条件下可以产生各种产物离子。假如将这些产物离子放置在一恒定电场中,它们将沿电场方向被加速直到与中性分子发生碰撞,在碰撞减速以后它们又将被电场加速,这样的反复在宏观上就表现为离子获得了一个恒定的平均速度。在经过一段电场以后,不同的产物离子由于获得的平均速度不同被分离,从而先后到达收集器,完成被检测的过程。

在 IMS 毒品侦查仪中待测样品分子的离化、加速、迁移和被接收这一系列



的过程是在其核心部件——离子迁移管中进行的。其结构示意图如图 4.1 所示。

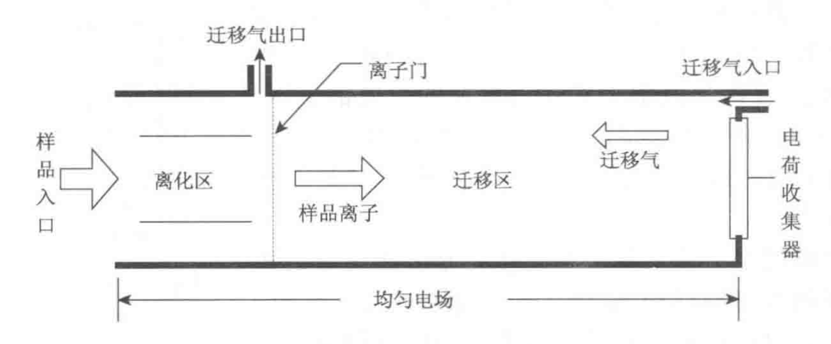


图 4.1 离子迁移管结构示意图

待测样品微粒在载气的带动下由样品入口被送入离化区,形成离子。离子在电场的作用下朝着迁移区方向运动,并且由于离子门的存在,它们并不能直接进入迁移区而是在离子门的前部集结。而控制离子门的开关能够让离子在同一时间内成群进入迁移区进行迁移。同时由于不同的离子在同样长度的迁移管内的迁移时间不同,它们会在不同的时间到达迁移区末端的电荷收集器。在电荷收集器上离子将电荷转换为输出电平信号,同时自身被还原为中性分子。根据电荷收集器上反映出来的电信号就可以知道离子的迁移时间,算出该离子的迁移率,从而判断这是哪种毒品离子。

在迁移管的后部还需充入迁移气,其方向始终与离子迁移方向相反,并和载气一起形成气流回路。离子在迁移区内进行迁移时,会与从迁移管尾部吹来的迁移气体相碰。迁移气的主要作用有两个方面,一方面是阻止多余的中性分子进入迁移区,另一方面是带走到达电荷收集器的离子产生的中性分子,从而提高仪器的灵敏度和分辨率,改善记忆效应。

4.2.2 IMS 毒品侦查仪化学离化过程

把样品分子电离形成离子是使用 IMS 技术对样品分子进行检测时第一步。可以分为两步将样品分子电离,首先是离化源发射出的电子和空气中的 N_2、O_2 以及 H_2O 等发生反应,生成反应物离子,然后样品分子再和反应物离子反应生成产物离子。

电离在 IMS 技术中是在大气环境气压条件下进行的,而不是像质谱分析那样工作在高真空条件下。载气和迁移气一般都是用经过净化后含有极少量水分的空气。通常这种电离方式可以获得带电量相对稳定的离子,被称作大气压环境下化学电离(APCI)。

正负离子在IMS中是同时产生的。这样，负离子不可避免地会与正离子发生电荷中和反应，使一部分正负离子消耗掉。为避免这种反应过程发生，通常根据迁移管上加上的高压的方向把IMS分成正、负两种模式状态，在离化区加上和迁移区相同方向的电压。这样，在每一种工作模式下，另外一种极性的离子在离化区就会被电极中和掉。毒品大多生成正离子，工作在正模式下。

部分物质（质子亲和力由低到高，箭头向上）
Amines
Organophosphorus
Sulfoxides
Ammonia
Ketones
Aromatics
Esters
Alcohols
Water
Alkanes

图 4.2　部分物质的质子亲和力顺序表

电离过程主要是基于中性样品分子和反应物离子之间相互碰撞后所发生的质子或电子转移反应。这种电荷之间的相互转移反应由参加反应的分子的质子或电子亲和力决定，图4.2为部分物质的质子亲和力排序。一般来讲，毒品分子都是碱性的有机物分子，具有较高的质子亲和力。它们的这种共性使得毒品分子在进行大气压环境下化学电离时能够生成较稳定的正产物离子。

在毒品侦查仪离化区，载气分子在离化源的作用下最初的反应式如下：

$$N_2 + e^- \longrightarrow N_2^+ + 2e^-$$

随后的一系列反应为：

$$N_2^+ + 2N_2 \longrightarrow N_4^+ + N_2$$

$$N_4^+ + H_2O \longrightarrow H_2O^+ + 2N_2$$

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H^+(H_2O) + OH$$

$$H^+(H_2O) + H_2O + N_2 \longrightarrow H^+(H_2O)_2 + N_2$$

$$H^+(H_2O)_2 + H_2O + N_2 \longrightarrow H^+(H_2O)_3 + N_2$$

$H^+(H_2O)_2$和$H^+(H_2O)_3$即为较稳定的反应物离子。

当载气中加入校准物以后会发生如下反应：

$$H^+(H_2O)_n + [Cal] \longrightarrow (H_2O)_n + H^+[Cal]$$

式中：[Cal]表示校准物分子。

上式表明选取的校准物质子亲和力比$H^+(H_2O)_2$和$H^+(H_2O)_3$这种反应物离子的质子亲和力强，因此产生质子转移，生成物$H^+[Cal]$也就是最终生成的反应物离子。

当选取的校准物质子亲和力比样品分子低时，很容易发生如下的反应：

$$H^+[Cal] + M = [Cal] + H^+[M]$$



式中：$H^+[Cal]$为反应物离子；M 为样品分子，最终生成物就是所需要的，可以在弱电场中进行迁移的样品的离子 $H^+[M]$。

在迁移管中运动的离子会受到几种不同力的综合作用。离子在迁移管内均匀的电场力的作用下会作加速运动。另外，由于管内离子浓度的影响，产生一扩散力，进一步加速离子的运动。除此之外，由于中性迁移气体离子和分子之间的静电相互作用，中性分子在离子和外电场的作用下会产生诱导偶极矩，同时某些中性分子具有永久偶极矩或四极矩，这样，离子和中性分子之间还存在离子—偶极或离子—四极相互作用。一般先用扩散理论讨论气体中离子的运动，然后引入电场以及电场对离子运动的作用，最后再来观察这两个力综合后的效果，并且特别强调那些与 IMS 理论直接相关的内容。

当某种中性气体分子中每单位体积有 n 个同种离子堆积时，离子会通过扩散作用分散到整个气体空间。如果在下列条件都成立的情况下，这将是使离子运动的唯一动力：

(1) 不存在电场或磁场。

(2) 不存在温度梯度。

(3) 离子密度足够低，使得库仑排斥力可以忽略。

离子的扩散会产生一个浓度梯度 ∇n，离子会以一个与浓度梯度大小成正比的速率从浓度高的地方流向浓度低的地方，根据 Fick 定律：

$$J = D\nabla_n \tag{4-2}$$

式中：D 是比例常数(扩散系数)；J 是单位时间内通过垂直于气体流动方向的单位面积的离子的数目。

扩散力取决于离子和中性气体分子本身的特性，是离子和中性分子之间的一种特定的结合方式。这种扩散作用会一直持续到全部离子都均匀分布到中性气体中并且浓度梯度变为零为止。

当把电场因素引入时，就得考虑电场对离子和中性分子的作用。离子在电场的作用下会作加速运动，不过，除了那些具有永久偶极矩和四极矩的气体分子，电场对中性分子一般没有什么作用。

现在，暂时不考虑离子分子的相互作用，只考虑外电场对离子运动的影响。离子在不是很强的均匀电场中会沿着电场线的方向加速运动。在运动的过程中会和中性气体分子发生碰撞从而减速，然后再加速，同时扩散力的影响也会加速离子的运动。这样，离子运动的平均速度 v_d正比于电场强度 E 的大小(参考)：

$$v_d = KE \tag{4-3}$$

式中：比例系数 K 即为离子的迁移率。在气体分子的密度和温度一定的情况下，

对任何离子来说，迁移率是一定的。

扩散系数 D 和弱场下的迁移率 K 满足爱因斯坦方程（也称为 Nernst-Townsend 关系）：

$$K = \frac{eD}{kT} \tag{4-4}$$

式中：k 为玻尔兹曼常数；e 为离子所带电荷；T 为气体的温度。可以看出，迁移率正比于扩散常数，它们都表征了中性气体对离子运动的阻碍程度。需要注意的是，式（4-4）仅当离子从电场获得的速度不大于离子的热运动速度时才适用，这个条件对一般的 IMS 迁移管来说是满足的。

4.2.3 IMS 毒品侦查仪离子迁移率

1）迁移率理论

法国科学家 Langevin 最早给出了离子迁移率和中性迁移气体分子之间的基本关系，但是计算出的迁移率值和实验值差别非常大。之后，陆续有人对这一理论进行了修改，并不断提出了新的理论。迄今为止，最为成功的离子迁移率理论是由 Mason 等提出的：

$$K = (3e/16N)(2\pi/\mu kT_{\mathrm{eff}})^{1/2}[(1+\alpha)/\Omega_{\mathrm{D}}(T_{\mathrm{eff}})] \tag{4-5}$$

式中：N 为中性迁移气体分子的密度，k 为玻尔兹曼常数，e 为离子所带电荷，μ 为折合质量[$\mu=mM/(m+M)$，其中 m 为离子的质量，M 为迁移气体分子的质量]，T_{eff}为离子的有效温度（K），在单一温度近似情况下它就是迁移管内中性气体分子的温度。Ω_{D}为碰撞截面，它是有效温度的函数，α 是校正因子，在 $m>M$ 情况下，一般小于 0.02。

碰撞截面 Ω_{D}由下式给出：

$$\Omega_{\mathrm{D}} = \pi r_{\mathrm{m}}^2 \Omega'(1,1)(T') \tag{4-6}$$

式中：$\Omega'(1,1)(T')$是无量纲碰撞积分的有效近似，它取决于离子分子的相互作用势，并且是无量纲温度 T'的函数，$T'=kT/\varepsilon_0$。其中，ε_0是势能表面的最小值，r_{m}是最小值所在的位置：

$$\varepsilon_0 = e^2\alpha_{\mathrm{p}}/[3r_{\mathrm{m}}^4(1-a')^4] \tag{4-7}$$

式中：α_{p}是中性迁移气体分子的极化率，e 是离子所带电荷。$a'=a/r_{\mathrm{m}}$，表示了离子电荷中心和质量中心的分离度。当所考虑的离子是复杂结构的多原子离子时，a'是不可以忽略的。



从式(4-5)中可以看出，迁移率 K 反比于迁移气体的密度以及碰撞截面，为了消除迁移气体密度的影响以及调整到标准条件下，常常采用约化迁移率：

$$K_0 = \frac{L^2}{Vt} \frac{273}{T} \frac{p}{760} \tag{4-8}$$

式中：T 为迁移管温度，p 为环境大气压。约化迁移率相应于把迁移率对环境因素进行了归一化，它只与离子和迁移气体分子的性质以及它们之间的相互作用有关。

实际应用中，离子的迁移率可通过测定离子通过迁移管的时间来直接获得：

$$K = \frac{L}{Et} = \frac{L^2}{Vt} \tag{4-9}$$

式中：V 是迁移区两端电压，L 是迁移管迁移区的长度，t 是迁移时间(毫秒级)。

由式(4-9)可知，对同一台仪器，Kt=常数。所以对未知样品的约化迁移率一般通过下式计算得到：

$$K'_0 = \frac{K_0 t_0}{t'} \tag{4-10}$$

式中：K_0、K'_0分别是已知和待测样品的约化迁移率；t_0、t'分别是对应的迁移时间。

2）影响离子迁移率和迁移时间的因素

离子的约化迁移率一般认为是一个常数，但是实际上仍然要受到一些因素的影响，包括迁移管的构造、气压、温度、电场强度和湿度等。了解这个对设计仪器具有现实的指导意义。电场强度在实验中只是影响到迁移时间，迁移时间随电压的升高而减少，对迁移率没有影响。温度对迁移率和迁移时间都有影响，温度降低，时间延长，迁移率降低，这与温度变化时离子的团簇大小发生改变导致离子的碰撞截面积分变化有关。另外湿度的变化对迁移率的影响很大，在分子筛失效后，离子峰的位置会发生很大偏移，这可能是离子水合数目增大导致的。气压的变化会引起迁移时间的变化，当气压变化较大时，必须对仪器进行校准，校准后对迁移率没有影响。

4.3 IMS 毒品侦查仪系统设计

4.3.1 IMS 毒品侦查仪系统组成

一个基本的 IMS 毒品侦查仪系统组成如图 4.3 所示。

在这个系统中，进样装置将可疑待测物质微粒进行加热汽化，或将可疑待测物质蒸气采集加热，随后带入迁移管内的离化区；高压电源提供迁移管内所需的离子迁移电场；温度控制器调节、监测整个 IMS 系统中的离子汽化温度及管内各部分

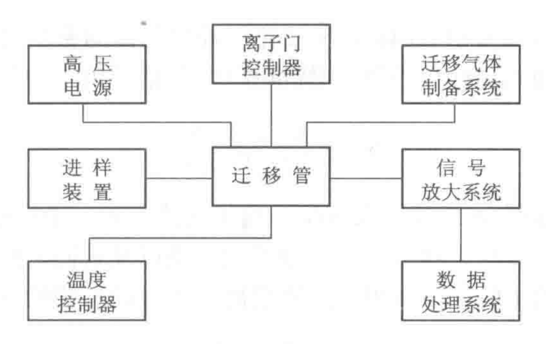


图 4.3　IMS 毒品侦查仪系统方框图

温度；迁移气体制备系统提供洁净的迁移气，监测、控制迁移气体的流速；离子门控制器用于控制迁移管内的离子门开关，使离子在同一时刻从反应区进入迁移区；信号放大电路和数据处理系统完成对离子信号的处理和结果运算。

根据前面的系统分析，能够总结出硬件电路需要完成的任务如下：

(1) 迁移管各部分的温度控制。

(2) 迁移管内外气流的控制。

(3) 进样口电机的控制。

(4) 迁移电场的高压供电。

(5) 离子门的控制。

(6) 离子信号的放大。

(7) 信息采集和处理，完成离子迁移谱分析。

(8) 提供简便的人机界面。

IMS 毒品侦查仪系统硬件电路设计可以采取模块化设计的方法，即针对不同任务的模块之间尽量相互独立，以方便系统的设计和调试工作。

IMS 毒品侦查仪系统工作简图如图 4.4 所示。

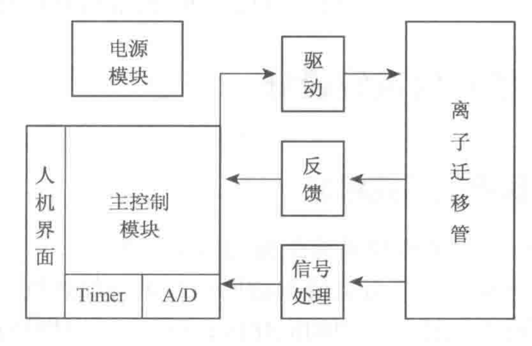


图 4.4　IMS 毒品侦查仪系统工作简图



可将硬件电路分为如下模块：离子门驱动模块、电机气泵和加热控制模块、信号处理模块。各模块之间相互独立，最终由主控制模块对这些模块分别加以控制，同时提供人机界面。系统的高压和各个模块的工作电压由电源模块统一提供。所有的气泵、电机以及加热通过电力驱动和传感器采样形成闭环的控制系统由主控制模块进行精确控制，高压由开关电源产生。主控模块上设一时间计数器，在打开离子门的时候开始对时间计数，于是电荷收集器上得到的离子信号可以在时间轴上展开形成等离子图，在主控制模块内对等离子图进行降噪处理并提取离子峰位置和幅值等信息，通过计算得出每个离子峰位置对应的迁移率，再和毒品的样本数据库进行比对后将结果通过人机界面输出给用户。

4.3.2　离子迁移管设计

IMS毒品探测仪的核心部件是离子迁移管，对样品微粒的整个分析过程都在迁移管内进行。通过精确测定离子穿过迁移管的迁移时间或者说迁移速度可间接获得离子的迁移率。离子迁移管的性能好坏直接关系到整个探测仪灵敏度、分离度等关键技术参数。

迁移管基本结构参见图4.1。它主要由6个部分组成：进样装置、离化源、离子门、迁移区、电荷收集器以及迁移管外围气路。下面将针对每一个部分的设计和工作方式进行详细的分析。

1）进样装置

进样装置也就是被检测样品的入口。在所有痕量检测方式中误差是最容易被进样装置引入的。考虑到实际应用过程中仪器的便携性，载气采用的是净化过的纯净空气。对于毒品的进样可以采取两种方式：被动进样方式和主动进样方式。

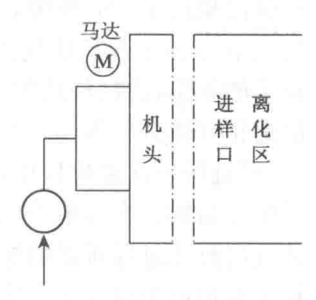


图4.5　被动进样装置示意图

（1）被动进样方式：这种进样方式需要先由操作员主动收集样品微粒并送入机器，进而由机器进行热解吸进样。被动进样装置如图4.5所示。

操作员先使用吸附片擦拭被测物体表面，然后放入机头和进样口之间。机头在马达的带动下将吸附片紧压在样品入口上，通过机头贴在吸附片上的多孔加热片对吸附片进行加热，使吸附片上面的被测样品微粒解吸附，同时通过气泵对吸附片吹载气，将待测样品带入离化区，完成进样过程。

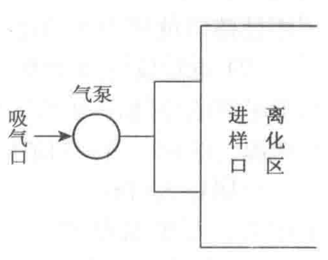


图4.6　主动进样装置示意图

（2）主动进样方式：这种方式不需要吸附片的参

与。主动进样装置如图 4.6 所示。

吸气口可以直接在物体表面通过吸气泵采集毒品蒸气和微粒，并送入离化区。为了提高采集效率，通常在吸气口使用加热片或者加热灯丝来提高温度，以有利于毒品微粒的吸入。

一般来说，被动进样方式实现起来比较简单方便，但这是一种基于微粒的进样方式，因此它无法对样品蒸气进行检测。而主动进样方式则能同时对蒸气和微粒进行检测，这种进样方式是 IMS 毒品探测仪发展的主流方向。

2）离化源

离化源是离子迁移管的关键部分。从进样口进入的毒品必须在电离源的作用下才能进行化学离化形成离子。因此离子迁移管的灵敏度与电离源的离化效率有直接的关系。为了使毒品分子维持在气态被离化，通常整个离化区外面包裹加热片，产生恒定的高温，这样做也使一些不利于分析的污染物更容易被迁移气带走。作为现场分析仪器，IMS 毒品探测仪的离化源有以下两种。

(1) ^{63}Ni 离化源：^{63}Ni 离化源是 IMS 最常用的离化源。放射性同位素 ^{63}Ni 放射的 β 粒子，其发射的电子最大能量为 67 keV，平均电子能量为 19 keV，半衰期为 79 年，这就很好地符合了离化源的要求，早在 20 世纪 70 年代，离子质谱仪的研究中就已采用了 ^{63}Ni 作为获得的样品离子的化学电离方法的最佳放射源。另外在大气压下，β 粒子与反应气体的有效散射范围一般仅为 10～15 mm，为了充分利用 β 粒子的能量，设法使放射源的直径控制在略大于这个有效散射范围，以达到更有效的离化气体分子作用。在使中性气体分子离化过程中，^{63}Ni 发射的 β 粒子（初级电子）每进行一次离化作用，都会生成新的次级电子，次级电子再进行一次离化作用后生成新的更次级电子，直至次级电子不再具有离化作用为止（称为簇射过程）。按每次离化过程所需的能量考虑，平均每 35 eV 可以完成一个离化过程，则一个 β 粒子平均可生成 540 个离子簇。当然，温度升高还可减少每个离化过程所需能量，可增加离子的数量。^{63}Ni 作为 IMS 离化源，其实现方式也很简单，在空心金属圆柱体的内表面均匀镀上一层 ^{63}Ni 的金属箔，金属圆柱体内就成为了离化区。

(2) 电晕放电离化源：单点对面的负高压电晕放电也能作为 IMS 爆炸物探测仪的离化源。这种电离源的结构如图 4.7 所示。

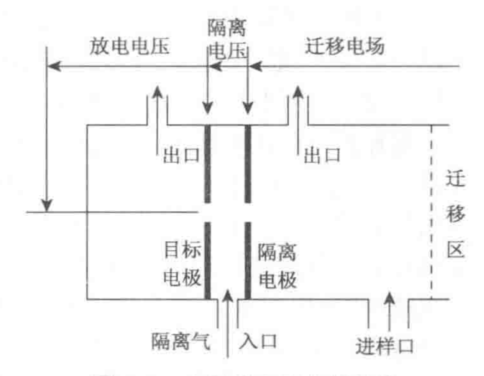


图 4.7　电晕放电离化源结构

金属针尖对着一个石墨盘（目标电极）的中心。石墨盘厚约 2 mm，中心有一个 1.5 mm直径的圆孔。隔离电极也是同样



的一个石墨盘，与目标电极相距约7 mm，比目标电极电位高 1 kV 左右。

当金属针尖与目标电极之间加上2 kV左右的高压以后，它们之间就形成了电晕放电。释放出的电子在隔离电压作用下向隔离电极运动并进入离化区，参与化学离化过程。隔离气的作用是隔离放电区和离化区，防止样品进入放电区抑制电晕放电。电晕放电脉冲宽度一般在 100 μs 左右。

^{63}Ni 作为传统的 IMS 离化源，具有体积小、使用简便、稳定、噪音小、无需额外电源的优点，被大部分 IMS 探测仪使用。但这种放射性离子源会带来放射性污染问题。所以使用非放射性离化源成为 IMS 毒品探测仪的一个发展方向。在氮气中电晕放电产生的电子密度是^{63}Ni 源的 10^6 倍，因此它能显著降低毒品的检测限，但这种方式实现起来比较复杂，制约了其在 IMS 毒品物探测仪中的广泛使用。

3) 离子门

离子迁移管内连接离化区和迁移区的部分为离子门。离化区产生的离子在离子门的控制下有间隔地进入迁移区。实际的离子门是由两个靠得很近的金属门栅中间夹着一层绝缘膜片组成，如图 4.8 所示。

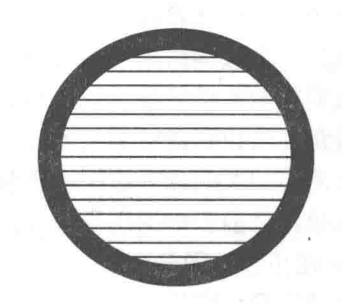


图 4.8 离子门栅结构

开门时两个门栅上与迁移区反向的电压撤销，关门时则加上反向电压。离子门的开关时间对仪器的分辨率和信号强度有极大的影响，一般来说，离子门的开门时间越短，则离子峰幅度越小，仪器灵敏度就越低；开门时间越长，则离子峰幅度越大，到了一定幅度以后离子峰幅度到达最大值，同时离子峰变宽，仪器分辨力降低。因此离子门的开门时间必须取一个合适的值才能使离子迁移管的灵敏度和分辨力达到最佳状态。通常，在探测仪中取开门时间为 0.2 ms。

4) 迁移区

迁移区内离子在电场的作用下向电荷收集器进行迁移。迁移区是由内表面光滑的耐高温材料制成的空心圆柱体，在实际使用中选取石英或者陶瓷材料都能达到比较理想的效果。迁移管内的均匀电场是加在离化区和探测器之间的。构成方式如下：将导电环和电阻环交替排列形成空心圆柱体，两端加上高压就可以在内部形成均匀的电场，如图 4.9 所示。一般取电场强度为 200 V/cm 左右。

整个迁移区外面包裹加热片和保温材料，使温度保持在规定的范围内。这样做一方面有利于一些难挥发的毒品的探测，减少记忆效应；另一方面可以避免毒品离子和水等其他分子生成不同的团簇，影响探测结果。

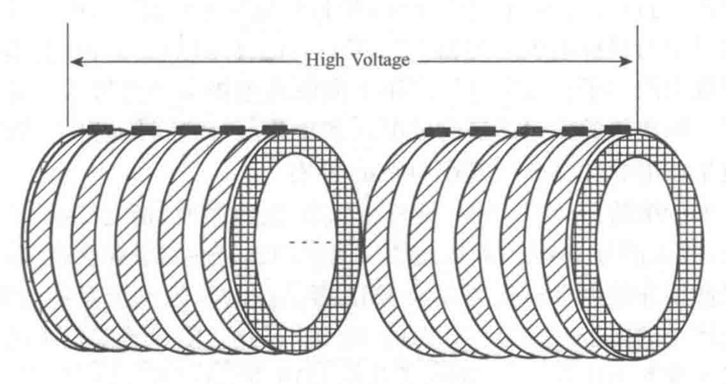


图 4.9 迁移管构造

5) 电荷收集器

离子在经过迁移区以后最终与电荷收集器发生碰撞产生信号。电荷收集器实际上就是一个末端露出迁移管的法拉第盘。离子在与其碰撞以后被中和,同时产生出微弱的电流信号被引出迁移管,供外部电路进行放大和整形处理。

通常在法拉第盘前面需要加一个网状结构的金属薄片格栅。格栅的主要作用是屏蔽离子门关闭和开启时电压脉冲对法拉第盘造成的噪声,同时减小离子在到达法拉第盘之前引起的诱导电流,避免不必要的离子峰失真。

6) 迁移管外围气路

为迁移管提供流量恒定的迁移气,并对其进行过滤以保持迁移气体的清洁,这是气路的主要功能。迁移管外围气体回路如图 4.10 所示。

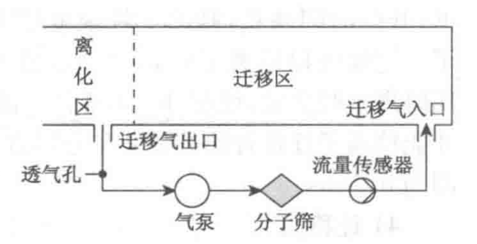


图 4.10 迁移管外围气体回路

在 IMS 毒品探测仪中,为了使用上的方便,一般选取纯净空气作为迁移气。迁移气在离化区靠近离子门的地方流出后被气泵驱动流经分子筛。分子筛一般选取 13X 规格,其主要作用是吸收迁移气中的水分子和一些杂质分子。在迁移气流回迁移管尾部之前先让其经过一个流量传感器,这样管内气体流量就能很方便地通过气泵精确控制。透气孔是一个开放式的小孔,用以维持气路内部和外界大气压的平衡。

为了提高毒品探测仪的性能,通常在离化区加入反应物,这也是由外围气路提供的。气体在分子筛和流量传感器之间通过一个 T 分支,部分流回离化区,途中通过一个反应物室,将少量反应物带入离化区。T 分支分出的流量由两个节流口按适当比例分配。



4.3.3 加热控制器硬件设计

IMS技术被用于毒品探测时，离子迁移管的几个部分是需要被加热并精确控制温度的，其依据如下：由迁移率理论中的迁移率关系式可以看出，在对离子进行迁移率分析的时候必须考虑迁移管温度的恒定性。由于各种化学成分的迁移率值的实际差异并不大，所以为了准确区分各种化学成分，必须对温度进行精确控制。

一般来说，毒品都是大分子的有机物，具有较高的沸点，因此将进样口、离化区以及迁移区控制在较高的温度上，使毒品分子能够维持在气态被离化和进行迁移。

在实际使用中，将迁移区的温度控制在150℃左右，温度误差范围在±1℃时对毒品的探测能达到较为满意的使用效果。离化区和进样口对温度控制的精度要求则相对较低。

1) 加热驱动部分的设计

离子迁移管进样口、离化区和迁移区的加热要求具有类似性，因此不必针对每一个部分设计不同的加热硬件，而采取统一的硬件形式。

在IMS毒品探测仪中，为了小型化和实用化的需要，采用薄膜加热片的加热方式。薄膜片由排布在同一平面的热电阻丝构成，整张加热片通常只有几欧姆的电阻值。在仪器设计时，考虑到供电的方便性，使用12 V直流电源对加热片进行通电加热。

为了能够精确控制加热温度，需要对加热片的加热电流进行通断控制（加热驱动）。一般来说，这种通断控制可由继电器或者开关管来控制。控制回路如图4.11所示。

+12 V
加热驱动
加热片

图4.11 加热控制回路

场效应管由于具有输入电阻高、噪声小、功耗低和开关速度快（达到纳秒量级）的优点，很适合用作这里的加热驱动管。在加热驱动电路中选用中功率、低耐压的MOSFET，使加热驱动电路可以控制在较小的体积并提供较高的可控制性能。

2) 温度采样部分设计

为了能够进行精确的温度控制，控制模块必须实时获取被加热部分的温度信息作为反馈来控制加热驱动部分的加热动作。这是由感温元件来完成的。

一般按感温元件是否与被测介质接触将温度测量方法分成非接触式测温和接触式测温两大类。

非接触式测温是应用物体的热辐射能量随温度的变化而变化的原理，可测高温、有毒、腐蚀、运动的物体和液体、固体表面的温度，但精度低，使用不方便。接触

式测温是使测温敏感元件和被测介质接触，当被测介质与感温元件达到热平衡时，感温元件与被测介质的温度相等。这类温度传感器结构简单，工作可靠，稳定性好，精度高，价格低，应用广泛。

在 IMS 毒品侦查仪中，温度采样采取铂电阻接触式测温方式。

利用其电阻和温度成一定函数关系可制成铂电阻温度传感器，由于其测量范围大，测量准确度高，稳定性和复现性好等，被广泛用于中温（−200～650℃）范围的温度测量中。实际使用的铂电阻的阻值和温度曲线如图 4.12 所示。

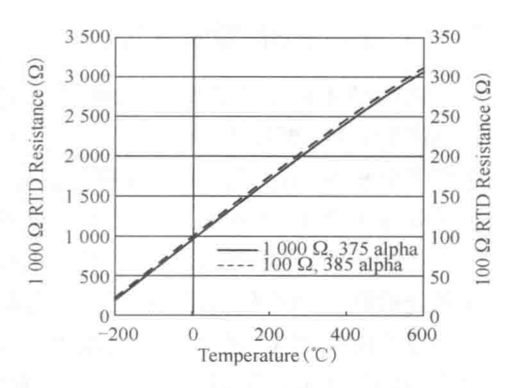


图 4.12　铂电阻阻值和温度关系

在 0～200℃范围内可以近似认为，阻值和温度是呈线性变化的。

具体的温度采样电路如图4.13所示。

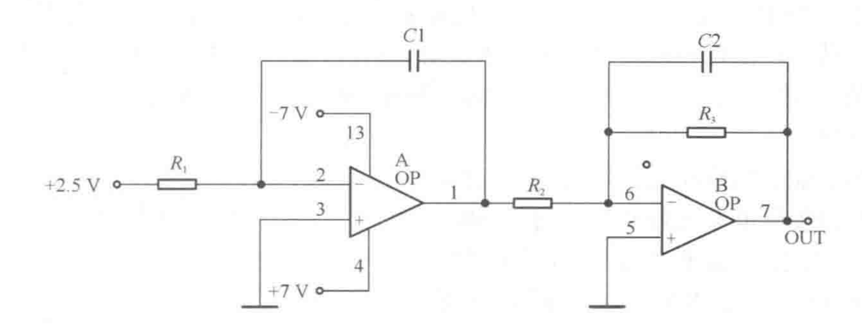


图 4.13　温度采样电路

温度采样电路是通过由运算放大器构成的电压比较放大电路来实现温度的采样。铂电阻并联在 C1 两端，铂电阻温度变化导致的阻值变化反映在该电路输出上就是输出电压的变化（温度模拟量）。通过调整电路中各个电阻值，可以将该输出电压模拟量调整到合适的范围以及合适的分辨率，再将其传送给主控制模块，由主控制模块进行 A/D 转换并传送给控制器（单片机），实现温度信息反馈。

在实际使用中，加热电路有可能发生的故障如下：

（1）加热片烧毁，炭化，或者其他原因导致短路，引起大电流，最终结果就是烧毁驱动电路或者供电电源。

（2）主控制模块失控，导致加热片温度连续升高，最终导致烧毁加热片。

针对上面两种情况，分别设计了不同的硬件，对加热部分进行保护。



对于第一种情况，设计监测加热回路的电流值，一旦超过允许的范围就通知主控模块，采取相应的措施（报警或者关闭加热电源），其结构如图 4.14 所示。

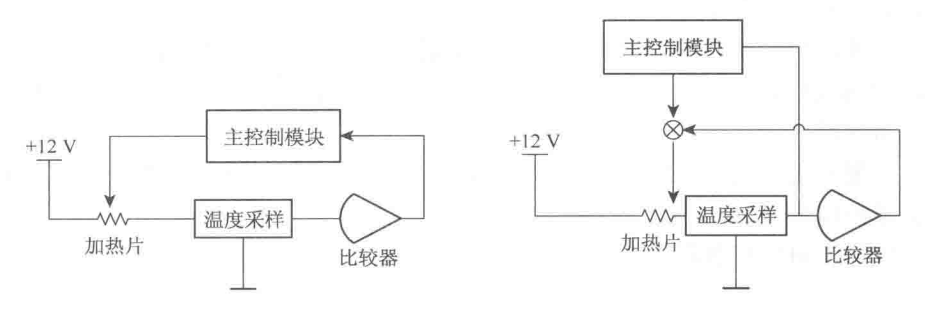


图 4.14 过流保护电路 **图 4.15 过温保护电路**

监测加热回路的电流值可通过功率电阻采样，然后经运算放大器构成的比较器输出给主控制模块。比较器的输出只需要两种状态（大电流、正常电流）即可。

对于第二种情况，可采用过温保护措施，如图 4.15 所示。

监测温度采样的输出，同样是经运算放大器构成的比较器输出，但不经过主控制模块（因为此时主控制模块可能已经失控），直接作用于加热驱动电路，温度过高则强行关闭加热。

在实际应用中，这两种保护电路不冲突，因此可以同时使用在加热电路中。

4.3.4 气流控制的硬件设计

迁移管内始终存在着与离子运动方向相反的迁移气流。当离子在迁移区内漂移时，会与从迁移管尾部吹来的迁移气体碰撞。迁移气的主要作用一方面是阻止多余的中性分子进入迁移区；另一方面是带走杂质气体分子以及由到达电荷收集器的离子产生的中性分子，从而提高仪器的灵敏度和分辨率，改善记忆效应。

由前一节迁移率理论中的迁移率关系式可以看出，碰撞截面 Ω_D 是与气流有关的函数，因此迁移率也会受到迁移气流量的影响。所以设计一套硬件对迁移气流量进行控制也是非常必要的。

在 IMS 系统中，使用纯净空气作为迁移气是一种非常普遍的做法。针对迁移气的外部流量系统有闭环和开环两种设计模式。闭环模式采用内置气泵，气泵抽取从迁移管排出的气体作为补给气体的同时，推动载气体和迁移气体的循环。开环模式则采用外置汽缸（或者高品质的空气净化器），载气和迁移气流由汽缸供应，迁移气流被排出，不再利用。考虑到 IMS 毒品侦查仪作为现场使用仪器的便携性，采用闭环模式。

对于推动气体流动的隔膜泵的驱动，采取类似于加热驱动的方法，使用 MOS-FET 进行电驱动。

为了进行气体流量控制，还必须实时反馈管道中的气体流量信息。这就需要对流量传感器硬件进行设计。在仪器中是通过测量气体的压力差来对流量进行采样的，如图 4.16 所示。

节流阀是一个孔径比气体管道小得多的气门，这样不同的气体流速就会在节流阀两端造成相对应的气体压差。通过测量气体压差，然后定标就很容易得到气体流量的准确值。

一般来说，气体的压力传感器内部是一个电桥，它可以通过仪器放大器输出可用的模拟电信号。

气体流量定标如图 4.17 所示。

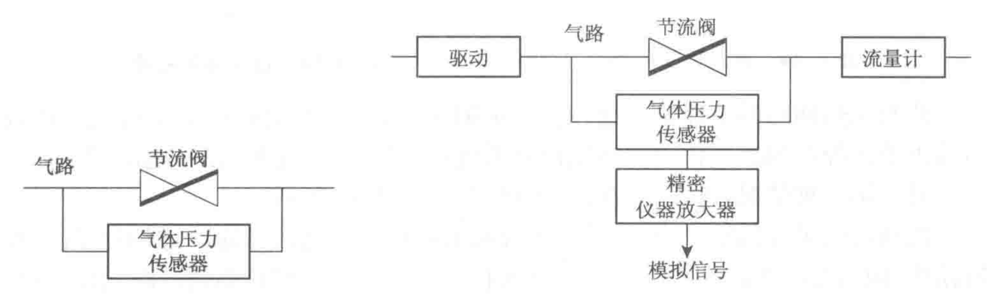


图 4.16　气体流量采样示意图　　图 4.17　气体流量定标示意图

在气体回路里串联流量计，然后调节气泵到固定流量，再调整仪器放大器外围电路，使输出模拟量达到需要的值。

4.3.5 A/D 转换硬件设计

IMS 毒品侦查仪离子迁移管的电荷收集器实际上就是一个法拉第盘。由于法拉第盘得到的只是一些离子上的电荷，所以通过法拉第盘获得的信号强度是很小的，而且噪声会很大。因此离子信号的信噪比(SNR)很低。离子信号部分硬件设计的主要目的就是将这种小信号放大，使之成为能够进行 IMS 分析的信号，通过 A/D 转换，传送给主控制模块进行分析。

IMS 毒品侦查仪的离子信号以 30 ms 为一个采样周期，在通常情况下离子峰的幅度为 3～10 nA，离子峰的半宽度大约为 0.5 ms。为了让主控制模块获得完整的离子信号，以便进行分析计算，A/D 转换部分的采样频率必须控制在相当高的水平。相应的信号放大电路(下文称为预放电路)的响应速度也必须跟上。同时考虑到 A/D 转换电路的最高输入电平为3.3 V，因此预放电路的输出最高也不得高于这个水平。

在时间轴上展开法拉第盘上接收到的弱信号，就得到了离子信号图(离子迁移



谱）。离子迁移谱包含了被测样品的信息，不同的波峰位置就对应了不同的物质离子成分。图 4.18 即为一幅理想化的离子信号图。

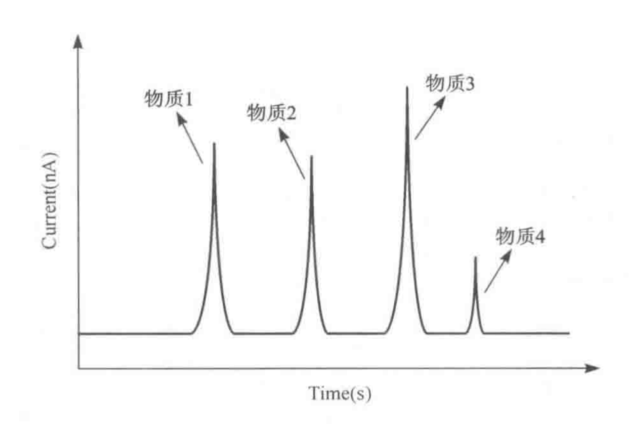


图 4.18 理想化的离子信号图

离子信号放大部分的硬件框图如图 4.19 所示。

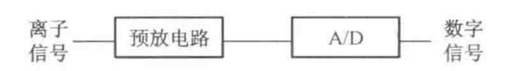


图 4.19 离子信号放大部分框图

通过预放电路完成由弱电流到电压的转化和放大法拉第盘出来的弱信号，再经过 A/D 转换传送给主控制模块。为了满足 A/D 的需要，预放电路必须提供足够的增益。

4.3.6 CPU 控制模块的硬件设计

主控制模块作为离子迁移谱毒品侦查仪的心脏部件，它将实现对系统中所有其他器件的控制、管理和监测。从其作用来说，主要是完成下面三个任务：

（1）实现人机操作界面：大量的菜单图形显示任务需要由单片机完成，并根据用户所下达的指令完成相应的操作任务，同时将结果、状态显示于屏上。

（2）实时地监控和管理系统中的所有设备：单片机系统有大量的实时控制要求，例如：通过对离子管上多路温度加热器的控制和温度传感器的监测，使得整个离子管维持在某一特定温度下；通过对泵和流量传感器的监控，维持整个气路系统某一恒定流量；另外单片机对系统中的整机温度、整机电流、吸附片状态、按键等实时跟踪和控制，从而保证仪器运行的稳定。

（3）完成对离子信号的采样、显示和分析计算任务：在分析过程中，单片机要将采样到的离子信号显示于屏上，找出信号中波峰的位置、大小，在气压修正后与数据库中的样本进行分析比较，从而判定是否含有某种成分。



以公安部第三研究所研制的 XT12-03IMS 毒品探测仪主控制模块为例，图 4.20 是整个单片机主控制模块的组成框图。

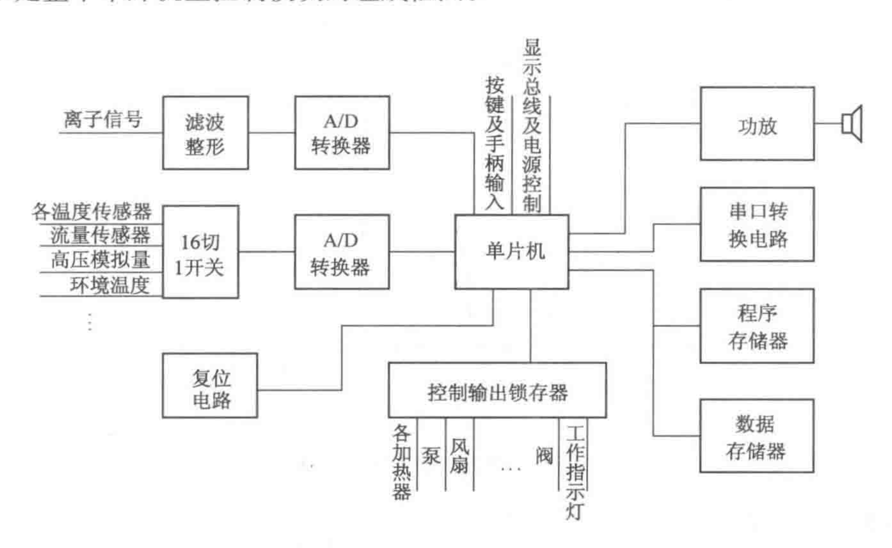


图 4.20　单片机主控制模块的组成框图

从主控制模块要实现的功能看，在选择单片机时应有如下的考虑：

(1) 由于系统控制的复杂程度，要求软件开发有操作系统的支持，同时计算机承担着大量的计算任务，对单片机性能有较高的要求(大于 50MIPS)，最好能内置一定容量的缓存。

(2) 从上面的框图中看到，单片机要与大量外设相连，也要求单片机有丰富的片内资源，如串口、LCD 控制器、DMA 控制器、实时时钟等，同时内置一些常见接口，如动态 RAM 接口、SPI、I^2C 接口。

(3) 从开发的角度看，最好能选择较为成熟的主流产品，以便得到好的技术支持。还要有较为完备的调试手段和软件的支持。

目前单片机的生产厂商众多，产品种类繁多，不同的应用会派生出许多不同的单片机。但从 CPU 内核划分，主要有 ARM 公司、MIPS 公司、HITACHI 的 SH 系列、Motorola 公司的 MPC 等。ARM 公司提供的 ARM RISC 架构微处理器有着低功耗、高运算效率及高度整合性等特质，许多芯片设计公司和芯片制造公司向 ARM 公司购买内核，来作为自己公司嵌入式单片机的运算核心。目前在 32 位的嵌入式系统单片机中，ARM 架构的单片机已成为主流。三星公司出产的 S3C44B0X 是一款内置 ARM7 内核具有丰富片上资源的单片机芯片，它主要应用在 PDA 设计中，具有如下的特点：



① 内置 LCD 控制器、DMA 控制器、串口、定时器、10 位 A/D 转换器、实时 RTC、看门狗电路等。

② 内核是带有 8 KB 缓存的 ARM7TDMI，工作主频可达 66 MHz，有专用的 JTAG 调试端口。

③ 具有外部存储器(FP/EDO/SDRAM)相连的接口，支持 IIS 和 I^2C 接口。

可以看出，44B0X 的内部资源配置十分适合本系统的要求，同时它的售价只有 8 美元，是一款性价比很高的单片机。

1) 存储器系统接口

单片机系统的存储器由程序存储器(ROM)和数据存储器(RAM)组成，而 FLASH 存储器由于具有大容量、低功耗、高速访问及程序可在线升级等优点已成为程序存储器的首选，而 SDRAM 具有与 SRAM 相近的读写速度，但在价格上远低于高速 RAM，44B0X 内置 SDRAM 接口，因此计算机系统考虑选用两块 SDRAM 组成容量为 8MB×32 位的数据存储器；而 FLASH 价格比较贵，故只用一块 FLASH 芯片作为程序存储器，为了尽可能提高程序运行速度，可将 FLASH 中存放的程序在上电后载入到 SDRAM 中运行。

2) 单片机外部输入系统

单片机将放大后的离子信号通过 A/D 转换存储到 SDRAM 中，对离子信号的数字化除了在 A/D 转换时间、量化精度方面有较高要求外，同时还对采样的时间间隔有着严格要求，利用单片机内部的通用定时器是无法完成的这些，往往需要特定的逻辑电路来完成这部分功能。这部分电路由可编程器件来实现，具体的波形如图 4.21 所示。

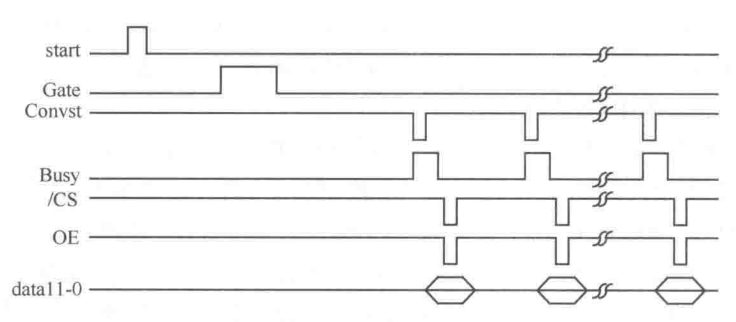


图 4.21　离子信号采样波形图

图 4.21 中 Gate 信号将送到离子管上作为开门信号。

在离子信号被采样到 SDRAM 的过程中，需要单片机频繁地读取 A/D 数据，这对单片机是个不小的负担，这就要利用单片机内部的 DMA 控制器，DMA 控制器会依据设定的数据宽度及源、数据块长度、目的地址等信息，在每次满足触发条

件后实施数据转移。把 A/D 转换器的 Busy 信号连接到单片机的 DMA 请求线上，这样每次 A/D 转换好后会触发 DMA 控制器读一次 A/D 转换数据，并将之存到 SDRAM 中，从而大大地减少了单片机的负担。

3) 传感器模拟量的数字化输入实现

除了离子信号模拟量外，在系统中还有大量的温度、绝对气压、流量、电压等模拟量，都有较高的量化精度要求，而在采样的时间间隔上可以比较大，因此在设计上可考虑在 A/D 转化器前面加上一个通道切换器，由单片机来完成通道的选择，从而实现对该通道模拟量的数字采样。

马达位置模拟量是用来实现马达转到某一位置的重要参数。由于马达有一定的转速，因此对该位置模拟量的采样在时间上要求尽可能地短，而对采样的精度要求并不高，因此考虑可直接利用单片机内置的 A/D 转换器。

4) CPU 对各设备的输出控制

系统中存在着大量的输出控制要求，单片机根据传感器的工作状况，实时地控制各输出端口，从而实现对加热器、气泵、阀及马达等各部件的控制。另外，这些控制输出端口的上电电平状态应该是设备未启动状态。

5) LCD 显示器的输出设计

单片机 44B0X 内置功能强大的 LCD 控制器，支持的显示器有 STN、TFT 等，支持的显示分辨率能到 640×480 像素，支持的彩色分辨率能到 256 色。系统中使用的显示器为具有内置 LCD 译码器的单色 STN 液晶显示器，显示分辨率为 240×160 像素，与单片机的接线十分方便。

6) 报警及串口输出电路

在物质分析过程中，如发现违禁物质时需要声音报警，而在某些情况下需要向使用者发出不同的提示音。为了保证声音的音质效果，考虑采用 D/A 转换器、音频放大及蜂鸣器来组成报警电路。

单片机对 D/A 转换器的写操作必须有相同的时间间隔，同时为了方便单片机的操作，就要使用内部的定时器和 DMA 控制器了，将存放音频数据的首地址作为 DMA 传送的源地址，I^2C 数字寄存器为 DMA 传送的目的地址，音频数据的长度为 DMA 传送长度，而将已设定间隔时间溢出的定时器为 DMA 控制器的触发源，这样就能很方便地实现单片机对报警电路的操作。复位及检测电路是单片机系统中不可缺少的一部分，也将关系到系统的稳定可靠。

4.3.7 控制系统软件设计

嵌入式程序的编写和一般桌面应用程序的编写有很大的不同，一般的 PC 程序都借助强大的开发工具来完成，用户只需要编写很少的代码，大部分的后台工作



都可由开发工具去完成。嵌入式软件开发工具没有普通 PC 应用程序的开发工具那么强大，而且嵌入式应用程序一般针对具体的应用和硬件，用户还需编写必要的硬件驱动程序。如果要编写可视化程序，硬件部分需要相应的显示模块（如 LCD），软件部分则需要相应的驱动。而对桌面 PC 系统应用程序来说则不需要驱动程序，因为系统已经提供了，用户不必再去关心它是否存在。

一般可将嵌入式系统的软件结构分为 4 个层次：设备驱动程序、操作系统、应用程序接口（应用中间件）、应用系统，如图 4.22 所示。

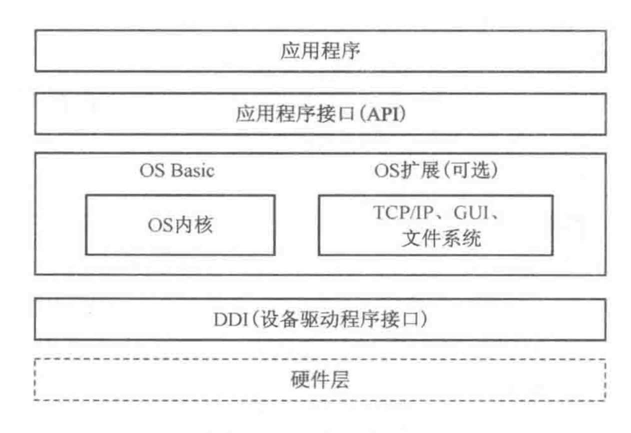


图 4.22　软件结构图

离子质谱仪软件系统的设计以操作系统 Nucleus 为中心，包括以下几个部分：

(1) 编写基于 ARM 硬件平台的设备驱动程序：负责嵌入式系统与外部设备的信息交互。

(2) 应用程序编程接口（API）：是为编制系统应用程序而提供的各种编程接口。

(3) 应用程序系统：基于 Nucleus 多任务操作系统基础上的，以任务为基本的执行单元，用多个并发任务代替通用软件的各个模块，在 RTOS 的任务调度机制下完成系统的功能。

1) 驱动程序及 BSP 的编写

驱动程序为上层软件提供设备的操作接口，是嵌入式系统中必不可少的部分。上层软件只需调用驱动程序提供的接口而不用理会设备的具体内部操作。

驱动程序按照工作层次的不同可分为 BSP（Board Support Packages，板级支持包）相关驱动程序和通用驱动程序两种。BSP 介于硬件和上层软件（含 RTOS）之间，为上层软件提供了硬件设备的驱动抽象接口，提高了软件的可移植性。通用驱动程序是与硬件无关的上层部分，可以方便地从一个硬件平台移植到另一个硬件平台而不用做任何修改。

系统主要包括以下一些设备驱动程序：

(1) LCD 设备驱动：显示程序交互界面。

(2) 串行、并行 FLASH 读写驱动：用于保存代码及数据。

(3) 串行 A/D 转换：用于读取并转换 12 个模拟通道的数据。

(4) 并行 A/D 转换：读取并转换离子迁移管的信号。

(5) 串口驱动：用于与 PC 端进行通信。

(6) 定时器：硬件定时器用于系统时钟及控制。

(7) 实时时钟(RTC)：设置并管理系统时间。

(8) D/A 转换：控制马达移动位置。

底层设备驱动程序的编写需要参照相关芯片的硬件手册的说明，详细了解硬件的工作原理来进行。例如读数据操作的基本过程如下：

(1) 将片选信号置为低电平(CS=0)。

(2) 在时钟引脚端(SCK)产生系列脉冲。

(3) 随时钟脉冲在输入引脚(SI)依次串行输入“读缓冲区”操作的命令字 0X54H。

(4) 从第 41 个时钟脉冲开始在输出引脚(SO)依次读出数据。

2) 应用程序系统编写

编写建立在 Nucleus 多任务操作系统基础上的应用程序系统，主要是根据系统需求合理地划分任务。通用软件的开发一般是将系统划分为各个功能子模块，再进一步细分为函数。而嵌入式应用软件的开发将系统划分为多个并发执行的任务，通过相互间的通信建立联系。

任务间通信的方式通常用发送消息和共享数据的方式，而消息可用邮箱和队列来实现；任务间的同步则用事件组实现。

任务的详细设计主要工作是确定每个任务的结构，使用结构化设计方法，导出任务的模块结构，并定义各模块的接口，然后进行模块的详细设计。

(1) 系统任务划分：根据应用特点本系统划分了 7 个任务。

① 主任务(Task_Main)。

② 界面接口任务(Task_UI)。

③ 数据搬移任务(Task_PADMove)。

④ 控制任务(Task_RTControl)。

⑤ 数据分析任务(Task_Analysis)。

⑥ 报警任务(Task_Alarm)。

⑦ 串口处理任务(Task_UartCtrl)。

应用程序软件框图如图 4.23 所示。



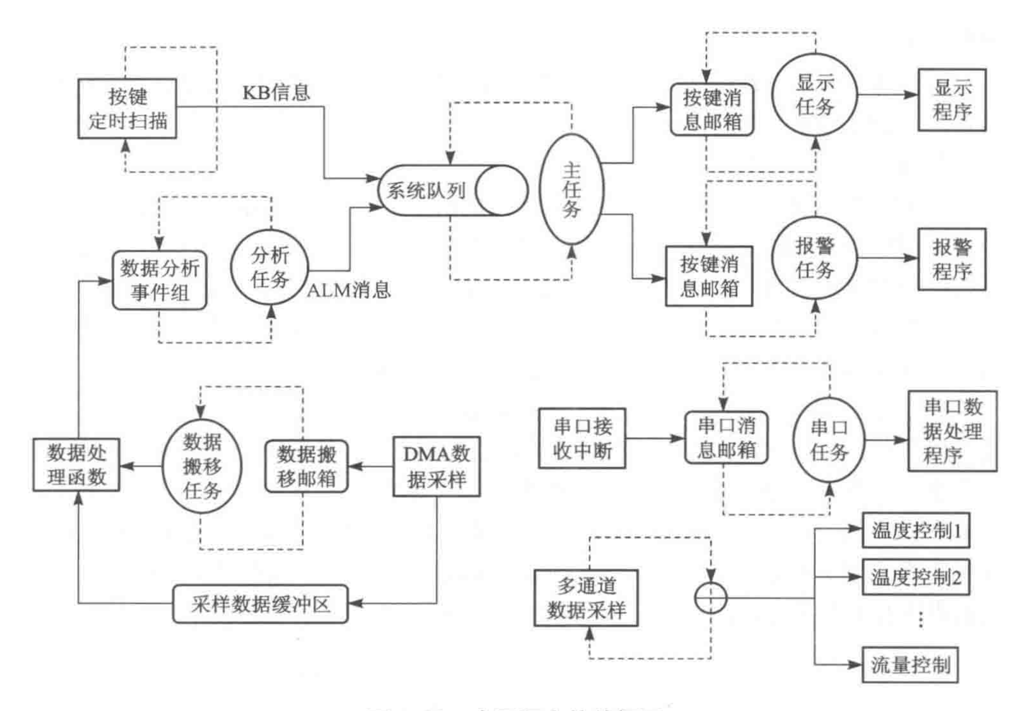


图 4.23　应用程序软件框图

(2) 任务的详细规划

① 主任务(Task_Main):主任务通过一个系统队列接收按键消息和分析任务发送来的报警消息,其他任务不断从系统队列中取走消息。

② 界面接口任务(Task_UI):显示人机交互界面,并根据按键消息切换显示界面,同时调用相应的按键响应函数。

③ 数据搬移任务(Task_PADMove):系统不断地将采样的一组离子信号(1 200 个)通过 DMA 传输到内存某一区域,数据搬移任务必须在下一组采样数据到来之前将其取走,否则会造成数据的丢失。DMA 传输完一组数据后会给本任务发送消息以取走数据。

④ 控制任务(Task_RTControl):系统在进行数据分析之前,需要满足一定的条件,如各个加热管的温度要达到预定值,样品试纸放置到位,分析按钮被按下。分析控制任务就是检测这些条件是否满足,当条件满足时设置相应的事件组以启动数据分析任务。

⑤ 数据分析任务(Task_Analysis):当数据分析的条件满足时启动数据分析函数,并将分析结果发送消息给系统队列。

⑥ 报警任务(Task_Alarm):从系统队列中取出报警信息,根据结果的不同调

用相应的报警函数。

⑦ 串口处理任务(Task_UartCtrl):该任务负责处理与PC端的串口数据通信,以实现两者的数据交换。

3) 软件系统子模块

(1) 字库索引子模块:普通的桌面计算机由于系统资源充足,一般都带有丰富的字库,加之有大量底层软件的支持,因此汉字和图形的显示非常方便。但嵌入式系统的情况就有所不同,由于一个系统的汉字库要占用大量的存储空间,而一般的嵌入式系统硬件资源非常有限,且嵌入式系统中一般只用到少量的汉字,存储完整的汉字库不仅受到硬件的制约,而且也造成了极大的浪费。

为了节省系统资源且使显示简单方便,在系统中采用了如下方法:首先确定系统要使用的汉字,并为这些汉字建立自有的独立汉字库,为显示的方便,同时为汉字库建立一张索引表,以汉字的内码作为索引关键字,每个汉字索引同时指明了该汉字在自有汉字库中的位置。显示汉字的时候,首先根据其内码在索引表中搜索,找到它在索引表中的位置的同时就可确定该汉字在字库中的位置,继而从字库中取出点阵信息进行显示。它们之间的关系如图4.24所示。

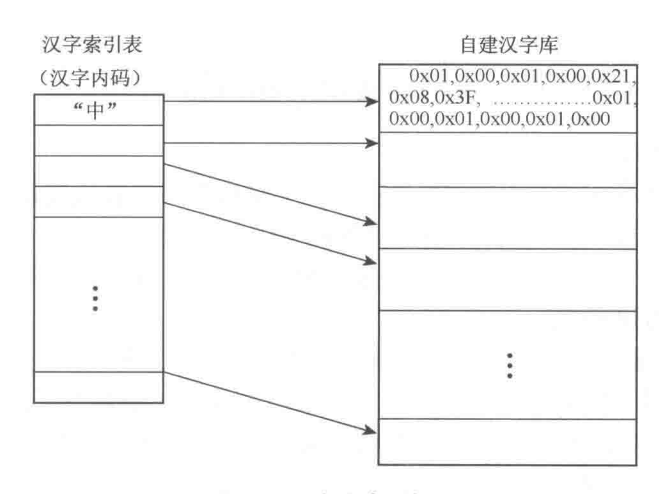


图4.24 字库索引框图

用这种方法还可以用同一张索引表建立多个汉字库以使显示界面更加丰富。如可为同一汉字分别建立不同字体和大小的字库。

按键扫描是用软件定时器实现的。按键处理必须消除瞬间抖动,去抖动的方法有很多种,如使用R-S触发器的硬件方法、运用不同算法的各种软件方法等,本例用的是软件去抖动。由于按键抖动的时间一般是20～30 ms,按键扫描定时器的间隔为30 ms,这样的间隔恰好是按键去抖动的时间。



(2) 离子信号采集子模块:系统中需要实时地采集离子信号。离子信号通过并行 D/A 转化,被单片机存储到 SDRAM 中,对离子信号的数字化除了在量化精度、模数转化时间方面有较高要求外,同时还对采样的时间间隔有着严格要求,采集间隔为 25 μs。在离子信号被采样到 SDRAM 的过程中,需要单片机频繁地读取 A/D 数据,这对单片机是个不小的负担,为此利用单片机内部的 DMA 数据传输,将采集到的离子数据通过 DMA 方式直接传输到 SDRAM 中。

(3) 多通道数据采集子模块:除了离子信号外,系统中还需要实时采集温度、流量、电压等参数,即试管、校准管、注入管以及环境的温度,还有气泵流量、大气压及高压等 12 个参数。鉴于涉及的参数较多,若同时采集需要占用过多硬件资源,因此采用串行 D/A 转换,将每个参数作为一个通道,每 10 ms 采集一个参数数据,依次轮流采集,因此每个通道采样周期为 120 ms。为此系统中使用了硬件定时器,周期为 10 ms,确保参数数据采样的实时性。

(4) 串口数据收发子模块:串口数据的发送和接收是在串口处理任务的控制下完成的。串口接收数据的时候由于不能确定数据何时发送过来,所以一般做法是用一个专门的任务对串口进行监视。但建立一个任务需要消耗较多的系统资源,而且任务中对串口的不断查询也要占用较多的 CPU 时间。考虑到本系统与 PC 端通信的特点是发送到 PC 端的数据远多于所接收的数据,因此系统采用中断方式接收数据,可节省系统资源和 CPU 时间。

(5) 温度和流量控制子模块:系统中涉及多个管道的加热控制,如 Tube 管、注入管、解析管和校准管,这些管道温度稳定的要求各不相同,管道自身的热容量也不一样,需要分别加以控制,而且温度控制精度要求很高。系统以前采用端口方式进行加热控制,反应较慢且精度也不够高。在此利用硬件特性对温度控制算法进行了改进。

S3C44B0X 提供了 6 个硬件定时器 Timer 0～Timer 5,除 Timer 5 外的定时器都有 PWM (Pulse Width Modulation,脉宽调制)功能。通过软件设置可以在定时器的输出端得到不同脉宽的脉冲波形,如图 4.25 所示。

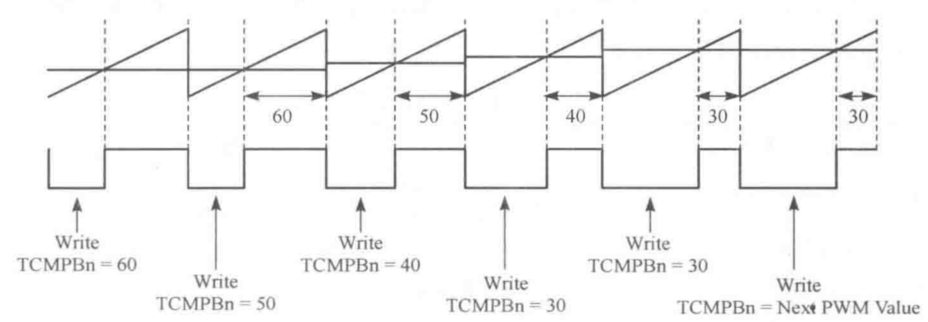
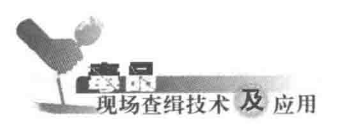


图 4.25 流量控制 PWM



在新的加热控制方法中，将定时器的输出直接连接到各个加热管道，高电平时对管道进行加热，低电平时停止加热。这样就可以通过软件控制脉冲的宽度来达到控制温度的目的。在加热控制算法中还用到了模糊控制的思想。改进后的温控算法显著地提高了精度，如 Tube 管的控制精度从±2℃提高到±0.2℃。

系统中的流量控制也用到了上述方法，效果完全满足要求。

(6) 报警处理子模块：系统中有多处报警或提示声音的出现，如系统准备就绪会有短暂提示音出现，检测结果出来后会响起较长时间的报警声，这些声音的频率和持续时间各不相同。系统中将硬件定时器 Timer 0 的输出连接到扬声器，利用定时器的 PWM 功能使定时器输出不同频率的脉冲，继而驱动扬声器发出多变的声音，如图 4.26 所示。这种硬件和软件相结合的方法既简单又灵活。



图 4.26　报警声音处理

(7) 系统的启动和 ROM 的数据存放结构：系统中用一块 FLASH 芯片作为 ROM 以存储系统运行代码和保存必要的数据。为了提高程序运行速度，上电后将 FLASH 中存放的程序再载入到 SDRAM 中运行。此外，ROM 中还要存储一些系统初始化参数和保存报警结果数据。

系统启动过程见表 4.2 和图 4.27 所示，说明如下：

① 上电后系统 PC 指针指向 0X00，执行事先输入其中的启动程序。

② 启动程序完成必要的初始化后，将保存于 ROM 中的系统应用程序代码拷贝到 RAM 中 0XC000000 开始的内存区域。

③ 拷贝完成后，将系统 PC 指针指向 RAM 中的 0XC000000 处，开始在 RAM 中执行系统应用程序。

表 4.2　系统 ROM 数据存放结构

地址及内容	功 能 说 明
0X0 开始：系统启动程序	启动程序完成必要的初始化后将 ROM 中位于 0XF0000 开始的系统代码拷贝到 RAM 中 0XC000000 开始的内存单元
0XF0000：系统代码	即系统最终运行的应用程序代码，启动后被搬移到 RAM 中运行
0X10000：系统参数	系统的初始化和设置的参数数据
0X11000：报警结果数据	每次检测出结果以后的数据记录被保存于此，以备日后查询



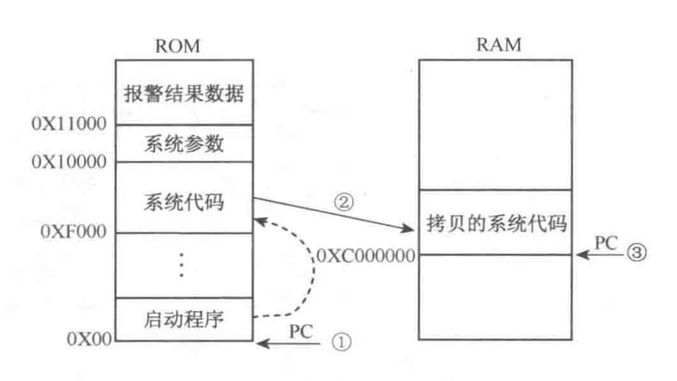


图 4.27　系统启动流程图

4) 上位机通信软件

以 ARM 为嵌入式处理器的“离子迁移谱仪”在完成检测微量物品的同时还可以与普通桌面计算机通过串口进行通信，这样可以将传输结果数据保存在 PC 机中以便查询和对数据进行精确分析，同时还能够通过 PC 对离子质谱仪进行必要的控制和跟踪。因此结合离子质谱仪的软件系统编写了对应的 PC 端通信软件，具体完成以下功能：

(1) 接收并显示离子质谱仪传输过来的报警结果及相应的离子波形数据，并可将这些数据保存于文件中。

(2) 能够实时地跟踪离子质谱仪当前的状态，如实时地显示质谱仪当前各个加热管道的温度、流量等参数，而且可以实时地显示离子信号波形，直接在 PC 端观察质谱仪的状态。

(3) 通过 PC 机可以重新设置离子质谱仪当前各管道加热的温度阈值以及气体流量阈值等。

(4) 能够将质谱仪每次检测结果所对应的 20 道波形数据以三维形式显示出来，以观察分析过程中离子波形的变化情况。同时可以对保存下来的波形数据进行局部任意缩放，以观察波形数据的细节，便于更进一步的数据分析。

程序基本框架如图 4.28 所示。

程序发送数据的量小，接收数据量大，但接收的数据源是不确定的，可能会有大量数据高速涌入的情况发生。根据这些特点，在程序中创建一个线程，专门监视串口的输入。该线程中按照与离子质谱仪之间的串口通信握手协议确定所接收数据的类型，然后根据数据类型分别发送不同的消息到相应的窗口进行显示。



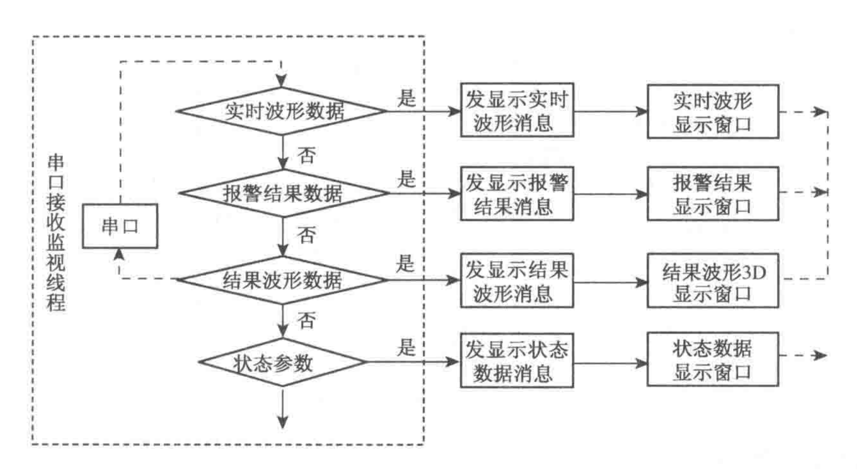


图 4.28　上位机通信流程图

4.4　典型毒品的离子迁移谱图分析

在毒品离子迁移谱分析实验中，我们选择了 8 种国内常见的毒品：摇头丸(MDMA、MDEA)、氯氨酮(俗称“K 粉”)、阿片(鸦片)、MA(甲基苯丙胺，俗称“冰毒”)、海洛因、吗啡、大麻(主要有效成分为四氢大麻酚，THC)。苯丙胺类毒品的滥用现象和非法制造案件在全世界迅速上升，将逐步取代鸦片、海洛因、可卡因等毒品，成为 21 世纪全球范围滥用最为广泛的毒品。冰毒和摇头丸都是苯丙胺类毒品。摇头丸是由冰毒衍生物及其他化学物质合成的，有很多种，主要组成成分有 MA(冰毒)、MDMA (N-甲基-3，4-亚甲二氧基苯丙胺)、MDA(亚甲基二氧基苯丙胺)、MDEA (N-乙基-3，4-亚甲二氧基苯丙胺)、DMA(二甲氧基苯丙胺)等，其中 80%的摇头丸掺杂有氯氨酮。

Lawrence 利用 IMS/MS 联用技术，以^{63}Ni 为电离源，研究了吗啡、海洛因、THC、MA 等毒品，给出了它们的迁移率和离子形式。Matz 等利用 ESI(Electro Spray Ionization)-IMS/MS 技术分析了吗啡等 7 种阿片类化合物，在 70 秒内成功分离了吗啡和它的同分异构体去甲可待因。但他们都没有研究阿片本身的迁移谱。用 GC、HPLC 或 GC-MS 检测苯丙胺类化合物时，其色谱行为不佳，检测灵敏度低，质谱特征离子少，相对丰度较弱，一般需采用衍生化的方法提高检测灵敏度，操作复杂。Steiner 等利用 ESI-IMS 技术对 MA、MDMA 和 MDEA 等进行了研究，确定了各离子的形式和迁移率，各峰的分辨率都比较高。Matz 等也利用 ESI-IMS/MS 技术分析了六种苯丙胺类化合物，分析时间较长，获得的迁移率比



前者的大。国内有人用^{63}Ni电离源对这类毒品进行了研究，发现也可以很好地分离苯丙胺类毒品，并且分析时间短，方法简单，分辨率也令人满意。参考文献7实验中测得的样品的折合迁移率都列于表4.3中。其中阿片的离子摩尔质量和离子形式由拟合得到。吗啡和海洛因也可以形成M^+离子，大麻只列出了其主要成分THC形成的离子。

表4.3 样品的折合迁移率

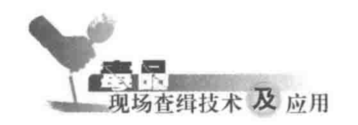
样品	分子式	K_0(cm^2/V·s)	离子质量M_W(amu)	离子形式
MA	$C_{10}H_{15}N$	1.570(1.57)	150	$[MH]^+$
摇头丸(MDMA)	$C_{11}H_{15}NO_2$	1.417(1.41)	194	$[MH]^+$
摇头丸(MDEA)	$C_{12}H_{17}NO_2$	1.376(1.36)	208	$[MH]^+$
氯氨酮	$C_{13}H_{16}NOCl$	1.337	255	$[MH]^+$
大麻	$C_{21}H_{30}O_2$ (THC)	1.361 1.045(1.05)	231 315	$[M\text{-}C_5H_{11}]^+$ $[MH]^+$
吗啡	$C_{17}H_{19}NO_3$	1.231(1.26) 1.188(122)	267 286	$[M\text{-}H_2O]^+$ $[MH]^+$
海洛因	$C_{21}H_{23}NO_5$	1.121(1.14) 1.024(1.04)	310 370	$[M\text{-}CH_3CO_2]^+$ $[MH]^+$
阿片		1.183 1.116	286* 318*	$[MH]^+$ $[MH]^+$

Lawrence给出了阿片类毒品的折合迁移率和相对分子质量的对数之间的关系，两者基本呈线性关系。由上图中的数据，对阿片类毒品计算迁移率得到下式：

$$K_0 = 4.796 - 1.47 \cdot \log M_W \tag{4-11}$$

图4.29分别是阿片类的阿片、吗啡、海洛因的迁移谱。这些样品都有两个峰，但峰间距不一样，且都是先形成迁移率小的峰，然后形成迁移率大的峰。其中吗啡的两个峰间距最小，海洛因的间距最大，这是因为吗啡形成的两种离子的质量差值(19)比海洛因形成的两种离子的质量差值(60)小，这个差值越大，K_0相差越大。同时海洛因和吗啡产生的离子的碰撞截面积不同，吗啡和海洛因的4个迁移率之间差值与相应的离子质量的差值并不是等比例关系，而是逐渐变大。考虑到仪器的数据采集的延迟时间不同造成的误差，说明电离方式对海洛因和吗啡的迁移率有一定影响。

阿片中含30多种生物碱，主要有吗啡、可卡因、蒂巴因和异喹啉类的那可汀



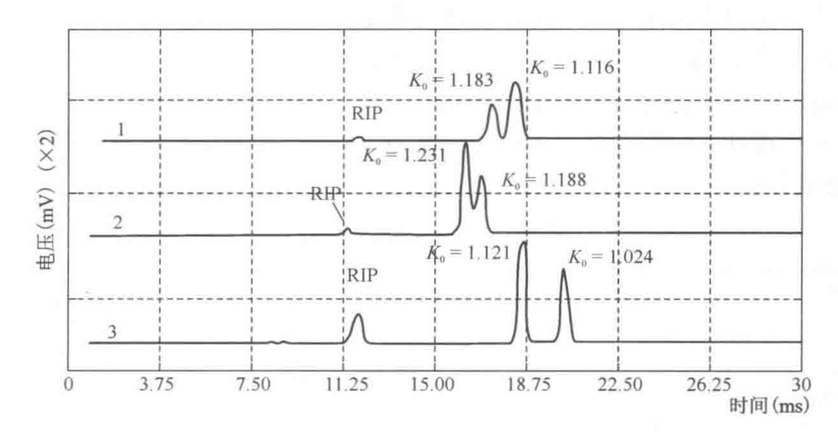


图 4.29　阿片类毒品的离子迁移谱

1—阿片，2—吗啡，3—海洛因，RIP—反应峰

等。实验中阿片的第一个峰对应的迁移率和吗啡的第二个峰基本重合，计算所得的离子质量为 287，与吗啡离子$[MH]^+$的相同，所以第一个峰是由吗啡的$[MH]^+$离子形成的。阿片第二个峰比较宽，分辨率 $R=34$，比较低，计算出峰所对应的离子质量为 318，与蒂巴因(312)的接近，考虑到误差因素，与欧阳光硕士论文中蒂巴因的迁移率$K_0=1.14\ \mathrm{cm^2/(V \cdot s)}$是一致的。从图 4.29 可知，吗啡的迁移谱分辨率较低，3 种物质的离子迁移率有部分重叠的现象，在某些情况下可能无法准确确定离子类型。虽然可以采用对这些物质进行衍生的方法使离子的差异变大，达到分离的效果，但不易应用于实际中。采用 ESI 方式离化的结果也不理想。

苯丙胺类毒品一般形成$[MH]^+$类型的离子，迁移率谱如图 4.30 所示。实验中发现，此类样品的反应非常灵敏(约 10^{-9} g)，形成很明显的单峰。迁移率 K_0随离子摩尔质量的增大而降低，线性关系非常明显。MA 比 MDMA 少一个亚甲二氧基(CH_2O_2)，MDMA 只比 MDEA 少一个亚甲基(CH_2)，这使得 MA 与 MDMA 的迁移率的差值比 MDMA 和 MDEA 的迁移率差值大得多。氯胺酮的 K_0 值与 MDMA、MDEA 都不相同，因此可以把氯胺酮也作为检测摇头丸的特征峰。实验中得出的 K_0 值与欧阳光硕士论文给出的值基本一致，由于采用的是^{63}Ni 的电离方式，分辨率要略低，但高于阿片类物质的分辨率。针对尼古丁与 MA 的迁移率比较靠近、不易分辨的问题，用烟叶做了对比实验，发现无论是吸烟产生的烟雾，还是加热烟叶产生的物质，在迁移谱上都表现为尼古丁，其迁移率约为 $K_0=1.532\ \mathrm{cm^2/(V \cdot s)}$，很容易与 MA 区分开。

图 4.31 是大麻的迁移谱，1、2 为样品大麻的同一次分析，依时间顺序排列。大麻中主要有效成分为 THC，实验样品不是纯的 THC。分析过程中出现多个峰，





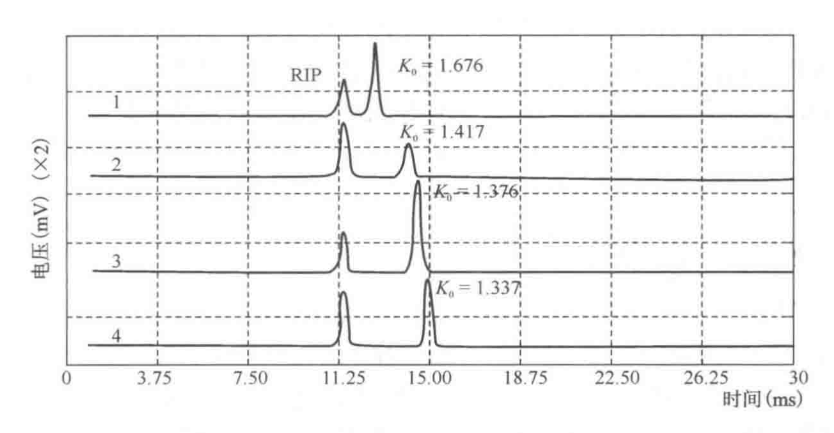


图 4.30 苯丙胺类毒品的迁移谱图

1—MA，2—MDMA，3—MDEA，4—K 粉，RIP—反应峰

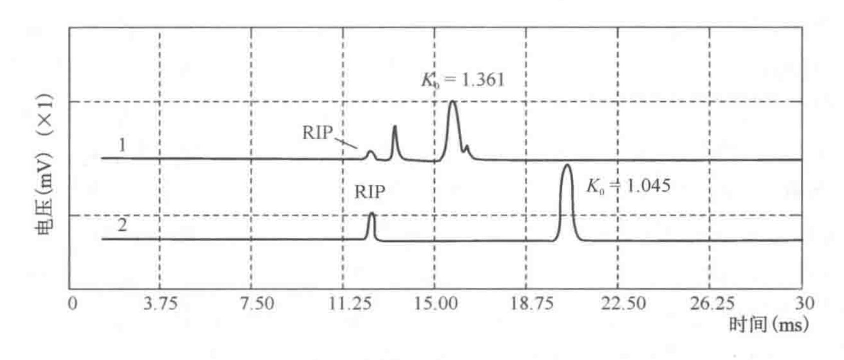


图 4.31 大麻的迁移谱（RIP 反应物峰）

除标注的两个峰外，其他峰都很快消失。其中最后一个峰 K_0 = 1.045 $cm^2/(V \cdot s)$，与欧阳光硕士论文中给出的 THC 的 K_0值一致。一般将这个峰作为大麻的特征峰，所对应的离子形式为$[MH]^+$。以大麻籽做了对比实验，发现大麻籽也可以形成这个峰，另外在一种大麻烟的检测中也发现了这个峰。因此这个峰也可以作为大麻检测的依据。

4.5 IMS 技术与其他分析技术的联用

40 多年来，IMS 技术的理论和检测技术都已经有了很大的发展，在各个领域的应用也越来越广泛，在某些领域的应用已经日趋成熟，并开始向性能的改进及小型化方向发展。IMS 具有高灵敏度、高生产能力、易于操作和低维护性等优点，但同时也

存在一些不足，如分辨率相对较低，同时在某些领域或场合它的选择性不是太好，进行定量分析比较困难。由于放射源最大电离能有限，易产生饱和特性，IMS只能在较低浓度范围内对样品进行定量分析。当样品浓度高于某一阈值时，仪器的输出电信号达到了饱和状态。IMS与气相色谱(Gas Chromatography, GC)和质谱(Mass Spectrometry, MS)联用可以有效地克服这些缺陷。

4.5.1 IMS与GC的联用

鉴于IMS技术一个固有的缺陷就是它的选择性不是太好，在IMS发展的早期，Karasek等人提出了GC-IMS。让样品首先通过GC进行预分离，然后再通过IMS进行分析，可以进一步提高IMS的选择性。现在，GC-IMS已经发展得比较成熟，便携式的商品化仪器也已经出现。GC-IMS具有很高的灵敏度，被安装在空间站用于国际空间站内大气的常规分析，这种叫做挥发性有机物分析仪的装置包含了两个独立的GC-IMS分析器，可以分析测定太空船大气内20多种挥发性有机化合物，用于监测国际空间站的船载航空蒸气。IMS对挥发性和半挥发性有机物具有很高的灵敏度，很适合作为气相色谱的检测器。复杂样品经过气相毛细管柱分离后，不同保留时间的物质先后进入迁移管，即使是GC不能分离的保留时间相同或接近的物质，由于离子迁移率不同也可以在IMS中得到分离。把高灵敏度的IMS技术和强分辨能力的GC技术结合起来产生的GC-IMS联用技术不仅为GC提供了高灵敏检测器，还显著地提高了IMS的分辨率和线性响应范围。

与IMS联用的GC分离柱要选用高速毛细管色谱柱，因为普通气相色谱柱分离速度慢，不能满足快速分析和在线监测的需要。引人注目的是近年来在将集束毛细管柱(MCC)应用于IMS预分离方面的研究。所采用的MCC由近1 000个内径为43 μm的毛细管平行放置组成，总柱直径约3 mm，可允许的载气流速为100～800 mL/min。MCC分析速度快，能够使用高流速的载气，可与IMS直接相连，特别适合与IMS联用作为预分离手段。Sielemann研究小组已在这一方面做了许多工作，将MCC与不同类型的IMS联用，测定了多种挥发性有机物。但是，MCC很短的柱长和很低的总分离柱效使得它只适合分离较简单的混合物样品。用15～50 mm长的常规毛细管柱作为预分离器与IMS联用能分离分析十分复杂的样品，但分析时间比较长。

4.5.2 IMS与MS的联用

由于IMS技术本身仅能对不同离子进行分离，难以精确测定离子，从而限制了它的应用，所以几乎从IMS诞生开始，人们就把IMS技术和MS技术结合起来，使得IMS产生的离子谱线可以通过MS技术进行进一步的分析，形成IMS-MS。



IMS-MS 把这两种分析技术联合起来，大大促进了人们对 IMS 中离子分子反应过程的研究。同时，IMS 常用的法拉第盘检测器具有简单、便宜和能够检测正负离子的优点，但是这样的检测器不能获得离子性质的信息。因此当 IMS 刚出现时，就有人用可以提供离子质量信息的四极杆 MS 对 IMS 分离的离子进行检测和鉴定。目前已有四极杆、扇形磁面分析器、飞行时间、傅里叶变换离子回旋共振等多种质谱与大气压或低压迁移管 IMS 成功对接。IMS-MS 联用技术如今已发展成为分析复杂基体混合物的一种强有力的手段。

IMS-MS 中迁移管设计有进口和出口两个离子门：进口离子门控制离子进入迁移管进行分离；出口离子门控制离子离开迁移管和进入 MS。对进出口离子门的不同操作可以选择不同 IMS-MS 操作模式，以尽可能多地获取样品离子的信息。典型的 IMS-MS 装置有以下 4 种操作模式。

(1) 常规 MS 模式：当两个离子门都保持开启状态时，允许电离区产生的离子连续不断地进入 MS，实际上得到的是未经 IMS 分离的大气压电离质谱图。

(2) 常规 IMS 模式：当出口离子门保持开启状态而进口离子门按普通门脉冲方式工作时，检测器输出的是未经质量分析的迁移谱图。

(3) 迁移峰质量分析：控制离子门使得特定漂移时间的离子才能进入 MS，这样就可以对 IMS 单个迁移峰进行质量分析。

(4) 调谐离子谱：由 MS 控制只记录具有特定质荷比的样品离子迁移谱，这样在质谱图中不能区分的同分异构体离子由于迁移率不同便可以分开。

IMS-MS 的多种操作模式既包含了 IMS 分离的离子结构信息，还包含了 MS 检测得到的质量信息。

综合这两种信息，IMS-MS 不仅用于复杂样品的分离鉴定，还可以研究 IMS 电离反应区所发生的离子分子反应，对离子化学机理的探讨具有重要意义。

4.5.3 IMS 与其他技术的联用

除 GC 外，液相色谱(LC)、超临界流体色谱(SFC)等其他色谱方法也被用在 IMS 预分离中。借助于电喷雾电离和电晕喷雾电离技术，HPLC 与 IMS 的联用可以对液相混合样品直接进行分析。然而常规 HPLC 流动相的大流速和 ESI-IMS 的小流速不匹配，因此 HPLC 出来的洗脱液需要进行分流操作。为了避免因分流操作导致的分析物减少，现在往往采用微柱液相色谱或毛细管柱液相色谱。因为 SFC 常用的几种超临界流体对 IMS 检测几乎没有影响，IMS 很早就已作为 SFC 的检测器使用。早期的研究发现，SFC-IMS 分辨率和灵敏度都比不上 GC-IMS。

在改进了接口装置和对接口加热以后，SFC-IMS 的分辨率和灵敏度都有了明显提高。

4.6 公安部第三研究所 XT12-03 毒品检查仪介绍

XT12-03 毒品检查仪是公安部第三研究所最新研制的基于 IMS 技术的新一代采用伪随机序列离子开门技术和 Hadamard 算法的毒品探测仪器。由于首次采用该技术，它和国内外同类仪器相比，能大大提高探测信噪比和抗干扰能力，有效减少了仪器的误报率。该仪器操作人性化，并配有专用采样笔，有效预防了操作人员对试纸的污染。该检查仪为中文菜单，彩屏显示，电池拆卸方便且充电快速，网口与 USB 接口满足样本添加和仪器联网的需要，能存储 2 000 条日志记录。

该仪器能够迅速而准确地测定各种毒品的微量痕迹，为毒品探测提供了一种先进的探测手段和技术装备。在海关和边防毒品检查、公安禁毒和刑侦毒品侦查、劳改或戒毒所毒品管制工作中使用，可有效提高执法部门对非法毒品案件的侦破率。XT12-03 技术特点如下：

(1) 基于 IMS 技术和伪随机序列离子开门技术，具有较高的灵敏度。

(2) 分析快速，10 s 内得出结论。

(3) 吸气和试纸两种采样方式。

(4) 循环吸气装置，采样效率高。

(5) 样本库和应用程序均可升级。

(6) 具有声音和视觉报警功能。

(7) 通过网口和 USB 口，使用配套软件可进行数据备份、更新。

(8) 彩屏显示，操作简便。

4.6.1 XT12-03 毒品检查仪基本构造

探测仪主要由 XT12-03 主机构成，XT12-03 的外观如图 4.32 所示。配备的附件有电源适配器兼充电器一个，采样笔一支，并附送分子筛和采样试纸以及校准物试纸等易耗物若干。

4.6.2 XT12-03 毒品检查仪性能指标

XT12-03 毒品检查仪性能指标见表 4.4。



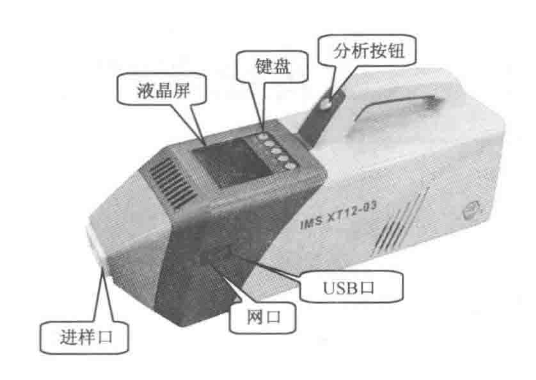


图 4.32 XT12-03 正面外观图

表 4.4 XT12-03 毒品检查仪性能指标

项 目	性能指标
采用技术	IMS 技术和伪随机序列离子开门技术
可探测种类	海洛因、可卡因、大麻、冰毒、吗啡、氯胺酮(K 粉)、鸦片、摇头丸(MDEA、MDMA)、四氢大麻酚(THC)、DHE 等,并可根据需要随时添加新样本
灵敏度	10^{-8} g
采样方式	吸气和试纸(配有专用取样笔)
电源	AC 220 V 或锂电池供电
电池参数	16.8 V/13 Ah,可连续工作不少于 3 h
电源适配器	输入 220 V,支持联机充电和电池单独充电功能
分析时间	4～10 s
预热时间	小于 15 min
报警方式	声讯+显示屏信息
校准方式	手动校准
外形尺寸	435 mm×133 mm×210 mm
重量	4.6 kg(含电池 1.4 kg)
工作环境	工作温度范围−20～50℃,相对湿度<99%

5 气敏传感器技术

5.1 气敏传感器与电子鼻

气敏传感器，从字面上理解，就是对气味敏感的一种传感器，它可以检测出特定的气体，主要包括电化学气敏传感器、接触燃烧式气敏传感器和半导体气敏传感器等，其中最常用的是半导体气敏传感器。近年来，随着新材料技术的发展，基于换能器原理的一些新型传感器开始出现，如声表面波(SAW)气敏传感器和石英振子气敏传感器。气敏传感器在实际应用中，往往用于气味的鉴别，如烟丝、水果、酒精、水产品及肉类质量的鉴别，在医学上也被用来检测呼吸道气体以判断是否患有某种疾病。鉴于它在实际应用中承担了人类器官鼻子功能的延伸和拓展，所以，人们往往也形象地称之为"电子鼻"。需要指出的是，在某些方面，"电子鼻"的嗅觉灵敏度已经超出人类器官的范畴。

从结构形态上来说，气敏传感器是元器件，而电子鼻是采用气敏传感器作为基础数据采集元件的产品，包括外围信号处理电路、信号存储单元以及信号分析模块等。很多时候，电子鼻未必是气敏传感器的简单集成，也有可能采用上下位机的形式，气敏传感器阵列作为数据采集模块，然后通过接口电路和上位机相连进行更复杂的气体鉴别。从这个方面来说，气敏传感器和电子鼻并不等同，气敏传感器是电子鼻的基础组成元器件。在实际应用中，从通俗易懂的方面来说，我们不刻意强调两者之间的概念差别，可以笼统地以"电子鼻"来称呼此类传感器和仪器产品。

电子鼻是一种模拟生物嗅觉原理的新颖仿生检测仪器，它通过对不同气体具有交叉敏感的气敏传感器阵列获得样品中挥发性气味的综合指纹信息，再提取合适的特征输出到特定的模式识别算法，完成对样品的定性或定量辨识[10]。它集仿生学、传感技术、信号处理、模式识别和计算机技术于一体，模仿生物感官鼻子的功能，对带有气味的各种样品进行鉴别和判断，包括气体、液体和固体，恰能弥补传统安检设备的不足。与人和动物的嗅觉不同，电子鼻技术更为客观，不受生物体主观因素和身体状况的影响，可以避免缉毒犬等生物查毒方式长时间嗅吸时产生的嗅觉钝化，检测结果更为准确可靠。与气相色谱(质谱)等经典化学分析仪器相比，电



子鼻具有快速、简单、廉价、体积小、质量轻、功耗低、可靠性高等特点，性能优异，便于多功能集成，因而应用面广泛。

电子鼻的应用和潜在应用领域有很多种，如食品工业、环境检测、医疗卫生、药品工业、室内空气质量监控、安全保障、公安和军事等。在生产食品的过程中，它可以控制和检测新鲜度，进行产品质量控制。在卫生医疗方面，电子鼻可分析和识别在患者诊断中非常重要的呼气、汗液以及大小便。在医疗工业上，电子鼻可以帮助筛选原材料，监控输出过程，保证药品储存和销售过程的安全。

在吸毒人员快速筛查方面，可以通过电子鼻测试人的呼气和小便，判断一个人是否吸毒或吸食违禁药物。

在安全保障方面电子鼻可以用于有毒物品和生物制剂的危险报警。在一些公众场所检查爆炸物，在海关检查毒品走私；通过识别犯罪嫌疑人在犯罪现场留下的气味，帮助警方破案；还可被用来检查工农业生产的排放物和污染环境的废物，监控室内空气质量，提前发现核电站火灾，防止核事故。

在军事上，电子鼻可协助探雷、生物核化学制剂检测和敌我识别，过期弹头（炸弹和炮弹头）的挥发性有机化合物泄漏检测等。

传感技术和模式识别技术的高速发展以及人们对生物嗅觉机理和过程逐渐深入的了解，必然会极大地促进电子鼻系统的研究和发展，使其能够满足人们对生产和生活的需求。

5.2 电子鼻技术与离子迁移谱技术的区别

在本书第 4 章，我们介绍了离子迁移谱技术。读者有可能会形成一个概念混淆，就是离子迁移谱和电子鼻产品似乎原理差不多，都是通过吸气进样，然后对其进行分析，进气抽样时也都可以采用加热的方式，然后气流流过腔体，气体被分析后出检测结果。这些，是表面上工作流程的相同，实际上，电子鼻技术和离子迁移谱技术的工作原理是完全不同的。电子鼻技术中，气体分子是保持原样的（燃烧式气敏传感器除外），被测气体流经气室时，气体分子吸附在气敏传感器上，传感器会产生电学特性的变化，可以区分不同的特异性气体，这种方式是广谱式的，即被测气体中的每种物质的成分都参与了引起传感器电特性变化的过程，都或多或少地对传感器电特性参数的变化作了贡献，这是一种广谱式响应机制。

而在离子迁移谱中，被测物质汽化后，汽化后的物质分子被载流气体带入气室，然后被辐射源或紫外光电离源电离成离子态，然后在电场的作用下



通过离子门后进入漂移区，通过时间飞行谱的分布特点来判断该物质化学组成。

由上述介绍可知，电子鼻检测时，被测气体是中性分子状态，而离子迁移谱检测的对象则是物质分子被电离后的离子成分。从分析机理来说，电子鼻是通过基底材料的选择，实现对指定物质的检测，属于有意识的主动检测某种特别关注的气体成分；而离子迁移谱则通过分析时间飞行谱来分析被测物质的化学组成，并未事先限定是某种物质，对物质化学组成的可能性也不具有先验知识。

简单地说，电子鼻是通过事先设计的基底材料的选择，实现对特定关注气体的主动监测；而离子迁移谱则是用来分析未知物体的具体化学组成成分，两者在原理、使用方法和目的上都有很大差别。

5.3 常见气敏传感器简介

气敏传感器的作用是检测气体类别、浓度和成分。气体成分的检测从实现原理上来说可以分为三种：物理检测、化学检测和利用物理化学性质检测。常用的气体检测方法是传统的检测方法，包括分光光度法、气相色谱法、离子色谱法、液相色谱法、质谱法、气相色谱-质谱联用法和毛细管电泳法等。虽然这些检测方法经过多年的发展改进在实际应用中能够得到比较精确的检测结果，但也存在一些明显的不足，如设备体积过大、过于昂贵、操作复杂、维修繁琐等。而气敏传感器具有电路简单、体积小巧、精度高等特点，近年来随着性能和功能的进一步发展，已经逐渐在气体检测方面占据越来越重要的位置。

由于气体种类很多，性质也各不相同，用一种传感器检测所有类别的气体是不现实的。因此，能实现气/电转换的传感器种类很多，按构成气敏传感器的材料可分为半导体和非半导体两大类。经过 50 年左右的实验研究及发展，气敏传感器的数目已经达几百种之多，常用的气敏传感器有：

1）金属氧化物半导体式气体传感器

金属氧化物半导体式气体传感器主要有 ZnO、SnO 和 Fe_2O_3 等气敏材料，利用金属氧化物半导体材料与待测气体分子之间的吸附、脱附过程中引起的半导体电导率变化来检测气体。

2）固体电介质气体传感器

固体电介质气体传感器的工作原理是利用气敏材料在一定条件下会产生离子，而离子的迁移和传导形成电势差，从而实现气体浓度大小测定，如 ZrO_2 传感器。



3）接触燃烧式气体传感器

接触燃烧式气体传感器有两种，即直接接触燃烧式和催化接触燃烧式。其工作原理是气敏材料在通电状态下，温度约在 300～600℃，可燃性气体氧化燃烧或在催化剂作用下氧化燃烧，然后使电热丝升温，从而使其电阻值发生变化，通过测量电阻变化从而测量气体浓度。

4）化学式气体传感器

化学式气体传感器利用对检测气体以恒定电位做电化学氧化还原，通过电场电流与气体浓度的关系测量气体浓度。

5）光学类气体传感器

光学类气体传感器包括光谱吸收型、荧光型、光纤化学材料型等类型。其工作原理是利用气体的光学特性来检测气体成分和浓度，如荧光光纤气体传感器。

6）新型气体传感器

新型气体传感器最常用的有石英晶体微天平传感器（QCM）、声表面波气体传感器（SAW）等。目前，QCM 和 SAW 已经成为传感器研究的热点。

以上各类气敏传感器各有优缺点，需要具体应用场景来选择合适的产品类型，半导体气敏传感器在实际中应用最多，其中金属氧化物半导体气敏传感器因其价格便宜，反应迅速，在各行各业都得到了广泛应用。

目前检测室内外气体的方法主要包括电化学法、气相色谱法、导热法、红外吸收法、接触燃烧法、半导体型传感器检测法、光纤法等。但是这些方法不适合用于野外实时监测，因为它们大部分所需仪器昂贵、体积大、分析复杂、耗时久。电化学传感器和电阻式半导体传感器已成熟应用于实时监测的便携式气体传感器。其中电化学传感器对干扰气体有响应会引起误报，最大不足是寿命短，一般 1～2 年就要更换传感器。电阻式半导体传感器主要利用半导体接触气体时阻值的改变来检测气体浓度，从制造工艺上来说，又可以分为烧结型、薄膜型和厚膜型三种。

半导体式气敏传感器工作状态必须是加热状态，加热状态会导致半导体内部晶粒不断生长，使传感器性能劣化，同时半导体气敏传感器工作时输出信号是模拟信号，与计算机、微处理机接口比较麻烦。

笼统地说，现有气体传感技术可分为接触燃烧式气敏传感器、电化学气敏传感器、半导体金属氧化物气敏传感器三大类，各类气敏传感器的使用场景和特点见表 5.1 所示。

表 5.1　各类气敏传感器应用场景及特点

传感器类型	工作原理及应用场合	特　点
接触燃烧式	检测元件一般为铂金属丝，使用时对铂丝通电流，保持 300～400℃高温，通过燃烧可燃性气体引起铂丝电阻值变化，以此实现对气体的检测	在环境温度下非常稳定，并能对处于爆炸下限的绝大多数可燃性气体进行检测，但检测范围小，仅限于可燃气体
电化学	通过检测电流来检测气体的浓度，目前可以检测许多有毒气体、氧气以及血液中的氧浓度	高灵敏性以及良好的选择性，寿命有限，一般为 2 年
半导体金属氧化物	通过检测元器件的电阻变化来检测气体的浓度和组成	应用最普遍，成本低廉，制造简单，灵敏度高，响应速度快，寿命长，电路简单，高温工作状态，对气体选择性差，元件参数分散，稳定性差，功率高

本节主要介绍半导体金属氧化物、声表面波和石英晶体微天平(QCM)等气敏传感器基本原理和在毒品查缉中的应用模式。

5.3.1　半导体气敏传感器

半导体气敏传感器的敏感元件是半导体材料，利用待测气体与半导体表面接触时产生的电导率等物理性质变化来检测气体。这种气敏传感器通过半导体材料电特性的物性变化将被测量变化转换为电量变化，常见半导体气敏元件的分类见表 5.2。按照半导体与气体相互作用时产生的变化只限于半导体表面或深入到半导体内部，可分为表面控制型和体控制型。表面控制型传感器半导体表面吸附的气体与半导体间发生电子接受，使半导体的电导率等物理性质发生变化，但其内部化学组成不变；后者半导体与气体的反应使半导体内部组成发生变化，从而使电导率变化。根据半导体变化的物理特性，传感器分为电阻型和非电阻型，电阻型半导体气敏元件是利用敏感材料接触气体时其阻值变化来检测气体的成分或浓度；非电阻型半导体气敏元件是利用二极管伏安特性和场效应晶体管的阈值电压变化来检测被测气体的。

表 5.2　半导体气敏元件的分类

	物理特性	类　型	检测气体	气 敏 元 件
电阻型	电阻	表面控制型	可燃性气体	SnO_2、ZnO 等烧结体、薄膜、厚膜
		体控制型	酒精 可燃性气体 氧气	氧化镁，SnO_2 氧化钛(烧结体) T-Fe_2O_3
非电阻型	二极管整流特性	表面控制型	氢气 一氧化碳 酒精	铂-硫化镉 铂-氧化钛 (金属-半导体结型二极管)
	晶体管特性		氢气、硫化氢	铂栅、钯栅 MOS 场效应管

气敏传感器是暴露在各种成分的气体都存在的外界中使用的，由于检测现场温度、湿度的变化不定，还可能存在大量粉尘和油雾等，工作条件较恶劣，而且传感元件的材料和某些气体产生化学反应物，附着在元件表面，导致其性能变差。因此，气敏元件要具备能长期稳定工作，重复性好，响应速度快，共存物质产生的影响小等性能。工业上的天然气、煤气，石油化工等部门的易燃、易爆、有毒等有害气体的监测、预报和自动控制一般采用半导体气敏元件组成的气敏传感器。

如图 5.1 所示，半导体气敏传感器是由底座、电极引线、不锈钢网罩、气敏烧结体以及包裹在烧结体中的两组铂丝组成。一组铂丝为工作电极，另一组为加热电极兼工作电极。

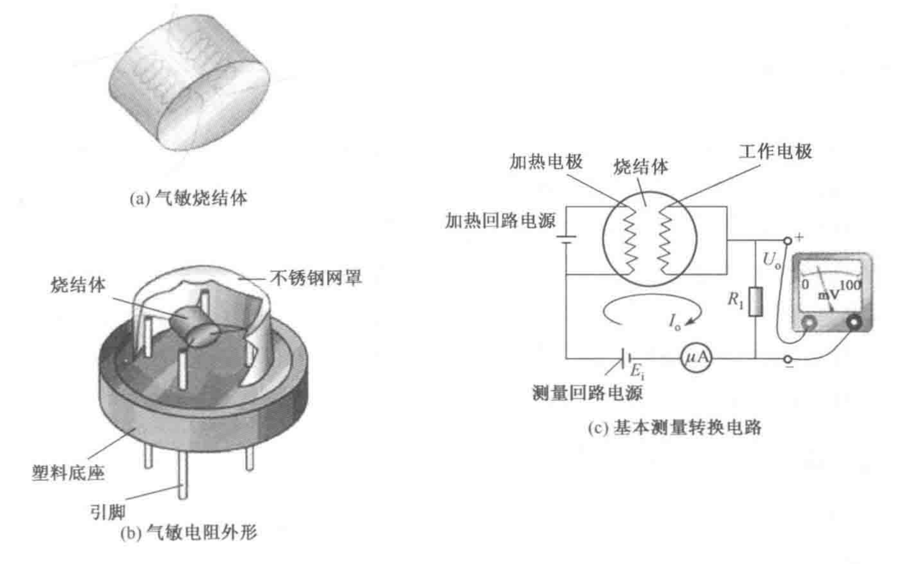


图 5.1　半导体气敏传感器的结构示意图

气敏电阻工作时必须加热到 200～300℃，其目的是加速被测气体的化学吸附和电离的过程并烧去气敏电阻表面的污物(起清洁作用)。

如图 5.2 所示，气敏传感器阻值会随着气体浓度的变化而变化，根据阻值的变化可以判断吸附气体的种类和浓度。

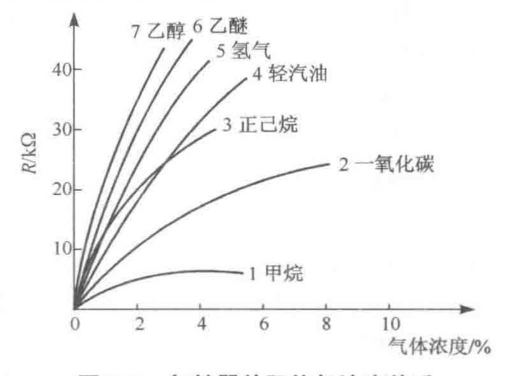
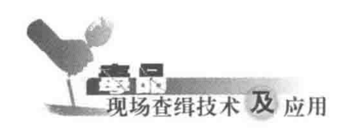


图 5.2　气敏器件阻值与浓度关系

半导体气敏传感器的优点是灵敏度



高、响应时间和恢复时间快、使用寿命长以及成本低等，从而得到了广泛的应用。按其用途可分为以下几种类型：气体泄漏报警、自动控制、自动测试等。表 5.3 给出了半导体气敏传感器的应用举例。

表 5.3 半导体气敏传感器应用分类

分类	检测对象气体	应用场所
爆炸性气体	液化气、民用煤气、甲烷	煤矿、家庭、充气站等
有毒气体	一氧化碳、硫化氢、含硫化合物、卤素、卤化物、氨气等	煤气灶、特殊场所
环境气体	氧气、二氧化碳、水蒸气、大气污染物(NO_x、SO_x等)	家庭、办公室、电子设备、汽车、温室等
工业气体	氧气、一氧化氮、水蒸气	发电机、锅炉、电炊灶
其他	呼出气体中的酒精、烟等	

实验证明，气敏特性最好的是 SnO_2 半导体薄膜，但这种半导体薄膜是物理性附着，导致器件间性能差异较大。为了避免附着在敏感元件表面上的尘埃、油雾的存在，这些器件全部附有加热器将附着物烧掉，加速气体的吸附，从而提高器件的灵敏度和响应速度。加热器的温度一般控制在 200～400℃。

从选择性方面来说，在完全未知的气体环境中（即完全不知道环境中有哪几种气体）半导体气体传感器不能告诉人们探测到的是什么气体，即半导体式的气体传感器不具有本质的选择性；在已知的气体环境里（即人们知道要探测环境里存在哪些气体）可实现相对的选择性探测。

5.3.2 声表面波气敏传感器

H. Wohltjen 和 R. Dessy 于 1979 年首次将声表面波（SAW）技术应用于气体检测，之后，SAW 气体传感器由于具有响应时间快、灵敏度高、选择性好、稳定性好、体积小、成本低、适合远距离检测等优点受到广泛的关注，成为传感器研究领域的热点[12]。

声表面波（SAW）是一种在固体半空间表面存在的弹性波，能量集中于表面附近，传播于压电晶体表面，它的传播衰耗很小。由于声表面波是在介质表面进行换能和传播，传播速度极慢，这使得时变信号在给定瞬时可以完全呈现在晶体基片表面上。于是当信号在器件的输入和输出端之间行进时，就容易对信号进行取样和变换，信息的注入、提取、处理都很方便地实现。这些属性给予声表面波器极大的灵活性，使它能以非常简单的方式完成其他技术难以完成的各种功能，像脉冲信号的压缩和展宽，编码和译码以及信号的相关和卷积。

SAW 器件是用压电基片按照平面电极结构制作电声换能器和反射器耦合器

等，利用基片材料的压电效应，通过输入叉指换能器(IDT)将电信号转换成声信号在基片表面传播，可根据需要在声通道上进行变换或取样，输出 IDT 将声信号恢复成电信号，从而获得各种用途的 SAW 器件。SAW 传感器是电子技术与材料科学相结合的产物，它由 SAW 振荡器、敏感的界面膜材料和振荡电路三部分组成。它的核心部件是 SAW 振荡器，有延迟线型(DL 型)和谐振器型(R 型)两种。通过先进的微电子加工技术制造的声表面波器件，具有体积小、重量轻、可靠性高、一致性好、多功能以及设计灵活等优点，在通信、电视、遥控和报警系统中已得到了广泛应用。随着加工工艺的飞速发展，SAW 器件的工作频率已覆盖 10 MHz～2.5 GHz，能够满足射频识别系统应用。

声表面波器件的基本原理是通过叉指换能器，利用基片的压电效应激发起沿着表面层传播的高频超声波，当基片或基片上覆盖的特异薄膜材料受被测对象(气味或其他物理特性)调制时，其表面声波的工作频率将改变并由接收叉指电极(经相反机理)接收，从而构成频率输出的传感器。叉指换能器的基本构造如图 5.3 所示，换能器的中心频率 f_0 由声表面波的相速 v_s 和电极的周期 λ_0 确定：$f_0 = v_s/\lambda_0$，即声表面波器件的中心频率和声波的传播速率成正比，与电极的周期成反比，所以提高器件的中心频率主要在于如何提高声表面波的传播速率和缩短电极周期。因为光刻技术的限制，不可能无限制地缩短电极周期，所以选择合适的基体材料和不断提高改进基体的晶体质量和提高压电性能，同时降低传输损耗是当前制作高频声表面波器件的关键。

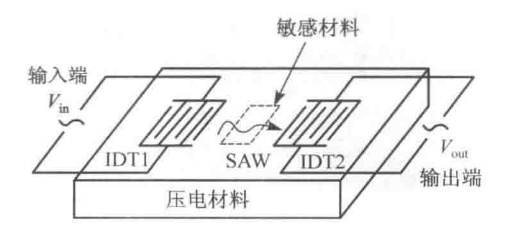


图 5.3 叉指换能器基本结构示意图

图 5.4 显示了常见的 SAW 器件产品。

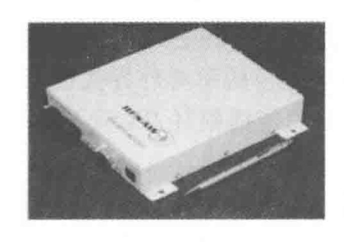






图 5.4 SAW 传感产品

如图 5.5 和图 5.6 所示，声表面波气体传感器是由压电基片和基片表面上的一对金属叉指换能器组成。在压电材料衬底的表面，一端为输入叉指换能器，它将施加在该叉指换能器上的电信号转换为相同频率的声表面波信号；另一端为输出

叉指换能器，接收由发射器产生的声表面波经基片表面传递来的声信号并转换为电信号。在两者之间的区域淀积针对特定气体敏感的薄膜。当感应膜选择性吸附被测气体时，由于薄膜与被测气体发生相互作用，会使界面膜的物理性质发生变化，则SAW的速度或频率将发生改变，通过测量声波的频率偏移或相位延迟可以反推出气体的种类、浓度等，实现对被测气体的定量分析。SAW振荡器的频率稳定性和敏感膜的稳定性、选择性决定了SAW气敏传感器的性能。

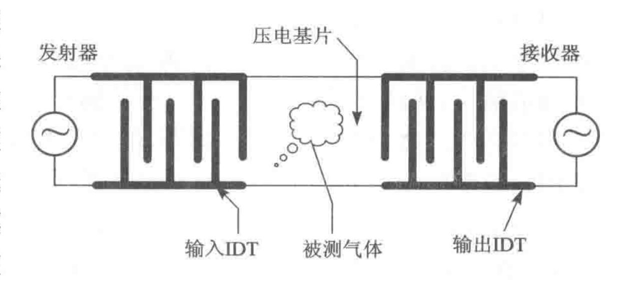


图5.5 声表面波气体检测机理图

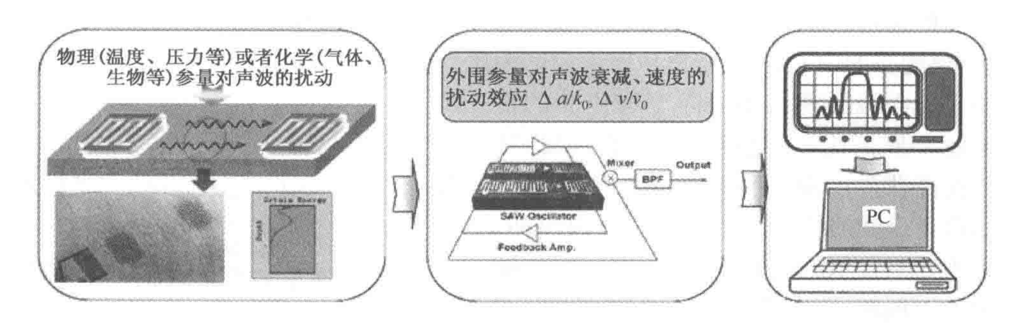


图5.6 SAW传感器基本原理示意图

也就是说，SAW器件本身对被测气体敏感度很低，但通过沉积在声表面波传播路径上和换能器之间的化学界面膜（气敏材料）吸附气体后，其物化性质的变化对声表面波相位速度进行调制。声表面波SO_2传感器、声表面波NO_2传感器和声表面波氨气传感器在工业有害气体的检测中已经被广泛使用。在进行气体检测时，叉指换能器淀积于压电基片表面，声能量集中于基片表面，从而对外界扰动极为敏感，灵敏度高，平面工艺相对简单。由于液体介质中的传播损耗高，SAW不适于液体检测。

相对于一般的气体传感器，SAW气体传感器性能优势并不少，尤其它的分辨率和灵敏度极高，并且直接输出数字信号，这是一般的气体传感器无法实现的。其中选择性吸附膜的稳定性制约着传感器的可靠性和分辨率，所以其特性与SAW气体传感器的性能指标之间有着密不可分的关系。因此，只有对现有敏感材料的性能进行优化和成膜技术进行改进，才能提高SAW传感器的性能。



声表面波的不足之处是声表面波器件只能测量物质的大小,不能决定被测量的物质成分,需要和化学的手段相结合。目前有两种方式:一种方式上文已经提及,就是采用选择性的敏感膜,由它来决定被测量的是什么物质,如图 5.7 所示。另外一种方式,也是在毒品查缉中将来应用的一个趋势,就是与气相色谱结合,实现不同气体组分时间上的分离,如图 5.8 所示。

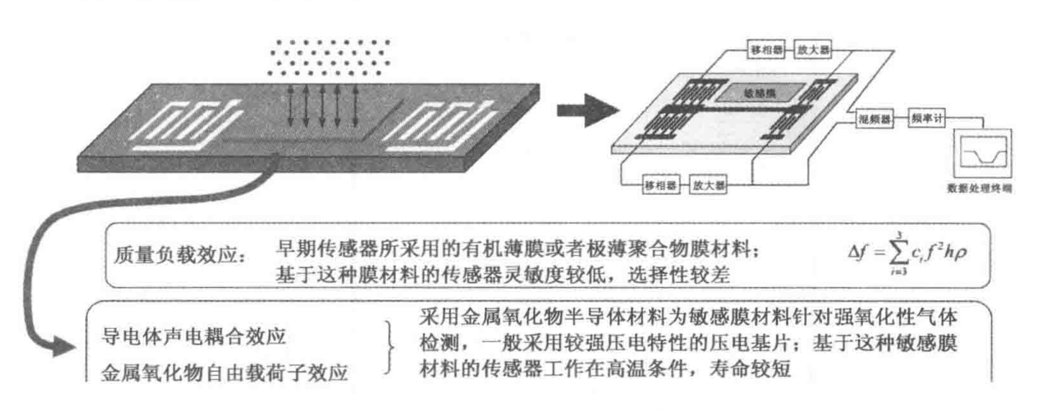
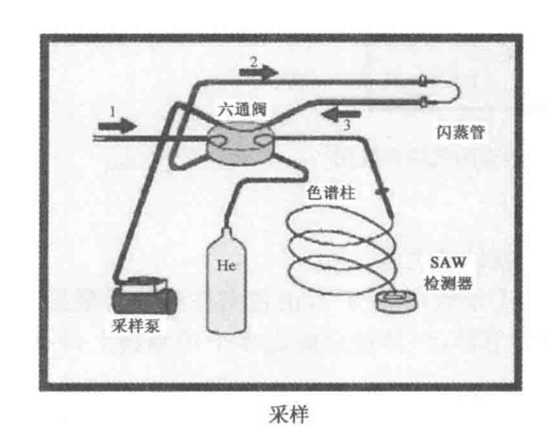
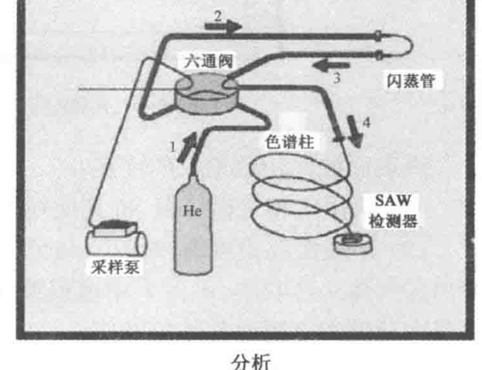


图 5.7 结合敏感膜材料的 SAW 检测模式基本原理



采样



分析

图 5.8 声表面波气相色谱仪工作原理示意图

在取样阶段,被测气体载入一根加热管,然后被吸附在样品预浓缩环形冷阱中,六通阀旋转到注入位置,环形冷阱被快速加热,使被冷阱捕获的气体由载气氦带到色谱柱中。在初始阶段,色谱柱处于低温状态,这些气体在色谱柱的入口处再次被浓缩,然后,色谱柱被线性加热,使注入的混合气体在不同的时间从色谱柱流出,浓缩在声表面波检测器表面作为频率变化被探测到。

频率被高速采样并作为分立时间间隔的函数,从而实现离散数字化。频率对时间的导数即等同于传统意义上的色谱。每根谱线在时间上是互相分开的,因此可以看做是单独的传感器响应。传感器阵列就是由这些单个的传感器集合在一起组成的。它的输出可以用所有传感器的总和的可视化表示,即气味指纹图,如图5.9所示。

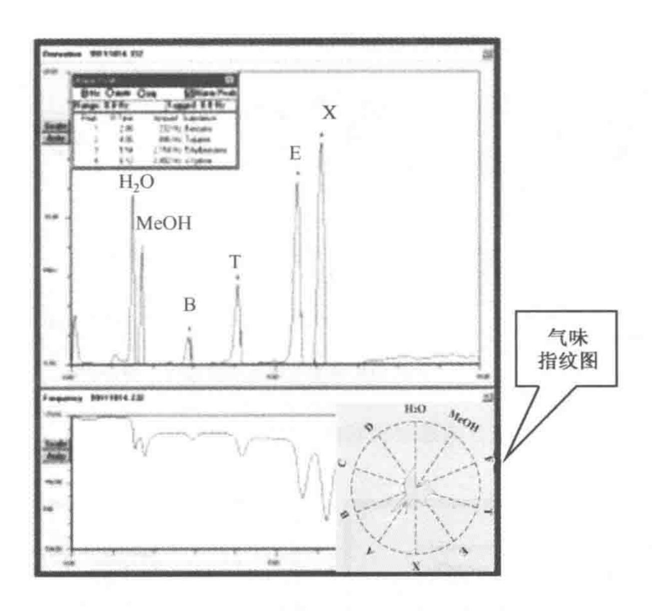


图 5.9　SAW 阵列采集到的气味指纹图

声表面波气相色谱仪的优点:

(1) 采用气相色谱分离,抗其他气体干扰的能力强。

(2) 声表面波检测器体积小,与色谱柱毛细管尺寸相当,由色谱柱毛细管聚集喷出的气体全部收集,不像采用敏感膜的传感器,气体被分配在多个传感器上,可以最大化低浓度瞬时气体的响应。

(3) 对挥发性有机物,灵敏度可以达到 1×10^{-9} 量级,对半挥发性化合物,灵敏度可以达到 1×10^{-12} 量级,比采用敏感膜的声表面波传感器高 1 000 倍。

结合延迟线与选择性敏感膜结构的 SAW 传感结构是目前 SAW 气体传感器的主要形式之一。

由于声表面波的传播对外界环境较为苛刻敏感,在声表面波器件的选材、设计、制造及密封防护等方面都需要仔细考虑。在用于气体检测时,气敏材料涂覆于声表面波传播路径的表面,当被检测气体通过传播路径时,气敏材料对气体的有选择吸附特性使得声表面波的传播特性发生改变,从而使发射—接收换能器间的信

号相位关系发生了改变。声表面波电子鼻即是利用此机理通过分析信号相位变化来确定被测气体的成分。

由于声表面波传感器是利用气体作为声波的负载效应而引起声波传播速度的变化和频率的变化来进行定量检测的,因此它有如下特点:

(1) 反应速度快,声表面波传感器的响应时间为微秒量级,使得仪器的分析时间大大加快,整个分析过程 1 分钟左右即能完成,而传统气相色谱仪的分析时间要几十分钟到一个小时。

(2) 非选择性传感器,对各种气体成分都有响应,灵敏度与气体成分的挥发性成反比,因为声表面波传感器是利用气体吸附在其表面而引起频率变化的,挥发性差的气体更容易被吸附。

(3) 体积小,传感器的面积仅几个平方毫米,加上由于反应速度快,需要的色谱柱长度大大减小,因此很容易做成便携式。

(4) 仪器中设计了一个小型富集管,进一步提高了仪器的检测灵敏度,可对数百种挥发性有机物进行分析。

SAW 气体传感器具有灵敏度高、可靠性高、稳定性强以及频率信号表征等特点,应用潜力自然较大。目前 SAW 气体传感器的主要应用领域为有机毒剂的检测。在国外,如美国以及欧洲部分国家的部队已经开始装备这种结合声表面波技术的毒剂传感器。关于这种传感器的研究在我国仍然处于初级阶段,中国科学院声学研究所是目前率先开展声表面波技术在毒剂检测中应用的单位,在传感器功能结构、响应机制以及试验评价方面都已经取得了较好的成绩。

5.3.3 石英晶体微天平(QCM)气敏传感器

20 世纪 60 年代初期,石英晶体微天平(Quartz Crystal Microbalance, QCM)开始发展,它的测量精度可达纳克级,比灵敏度在微克级的电子微天平高 100 倍,理论上可以测到的质量变化相当于单分子层或原子层的几分之一,是一种非常灵敏的质量检测仪器。石英晶体微天平根据石英晶体谐振器的压电特性,将石英晶振电极表面质量变化转化为石英晶体振荡电路输出电信号的频率变化,进而通过计算机等其他辅助设备获得高精度的数据。

石英晶体微天平基本原理是根据石英晶体的压电效应。石英晶体内部每个晶格在不受外力作用时呈正六边形,当晶片的两侧施加机械压力,晶格的电荷中心会发生偏移而极化,则在晶片相应的方向上产生电场;反之,若在石英晶体的两个电极上加一电场,晶片就会产生机械变形,这种物理现象称为压电效应。如果在晶片的两极上加交变电压,晶片就会产生机械振动,同时晶片的机械振动又会产生交变电场。在一般情况下,晶片机械振动的振幅和交变电场的振幅非常微小,但当外加



交变电压的频率为某一特定值时，振幅明显加大，这种现象称为压电谐振。它其实与 LC 回路的谐振现象十分相似：当晶体不振动时，可把它看成一个平板电容器，称为静电电容 C，一般约几个到几十 PF；当晶体振荡时，机械振动的惯性可用电感 L 来等效，一般 L 的值为几十到几百 mH。由此就构成了石英晶体微天平的振荡器，电路的振荡频率等于石英晶体振荡片的谐振频率，再通过主机将测得的谐振频率转化为电信号输出。由于晶片本身的谐振频率基本上只与晶片的切割方式、几何形状、尺寸有关，而且可以做得精确，因此利用石英谐振器组成的振荡电路可获得很高的频率稳定度。

1959 年 Sauerbrey 在假定外加持量均匀刚性地附着于 QCM 的金电极表面的条件下，得出了 QCM 的谐振频率变化与外加质量成正比的结论。对于刚性沉积物，晶体振荡频率变化 ΔF 正比于工作电极上沉积物的质量改变 ΔM。通过这一关系式可得到 QCM 电极表面的质量变化。

QCM 气体传感器是以石英晶体表面敏感薄膜为敏感元件，以 AT -切割型石英晶振片为换能元件，利用石英晶振片上质量变化而引起的频率变化，将待测气体的浓度信号转换成频率信号输出，从而实现气体浓度检测的一种新型气体传感器。经过多年研究和发展，现在它已经发展成为气体传感器检测中的一项重要组成部分，并且可以对生活的室内污染气体、工作环境的危险气体进行检测，以及对易燃易爆的气体进行安全报警等。而利用气体传感器的交叉敏感性，可以将几个气体传感器并列组合形成气体传感器阵列，从而提高检测精确性。

该阵列技术可以应用于各种不同领域，如危险气体及易燃气体的检测、食品质量的检测、变压器油中溶解气体在线监测以及应用在生物医学中。现在结合模糊数学识别技术可以达到对待测气体的定性、定量分析，为气体传感器的发展提供了新的思路。到目前为止，QCM 气体传感器使用过的气敏材料主要有金属氧化物、有机半导体、有机化合物等几大类物质。

石英晶体微天平的其他组成结构在不同型号和规格的仪器中也不尽相同，可根据测量需要选用或联用。一般附属结构还包括振荡线路、频率计数器、计算机系统等。电化学石英晶体微天平在此基础上还包括恒电位仪、电化学池、辅助电极、参比电极等。另外经常加装一些辅助输出设备，例如显示器、打印机等。

QCM 作为微质量传感器，具有结构简单、成本低、振动 Q 值大、灵敏度高、测量精度可以达到纳克量级的优点，被广泛应用于化学、物理、生物、医学和表面科学等领域，用以进行气体、液体的成分分析以及微质量的测量、薄膜厚度的检测等。根据需要，还可以在金属电极上有选择地镀膜，进一步拓宽其应用。例如，若在电极表面加一层具有选择性的吸附膜，可用来探测气体的化学成分或监测化学反应的进行情况。随着生物科学的蓬勃发展，QCM 作为基因传感器在生物领域的应

用有着广阔的前景。

QCM具有在线跟踪检测微观过程的变化、获取丰富的在线信息的优点，是其他方法无法比拟的。这项技术以其简便、快捷、灵敏度高、在线跟踪等优势，必将与其他技术结合，获得广泛应用，成为微观过程与作用机理的研究，微量、痕量物质的检测等方面十分有效的手段，并从简单的浓度测定深入到动力学过程机理的研究。今后的发展方向集中在以下几个方面：

(1) 对黏弹性层的理论研究。

(2) 采用其他表面技术，如表面红外光谱，对晶体表面的界面特性进行深入研究。

(3) 微量物质的检测与作用的研究。如以生物组织作为分子识别元件，研究诸如微量元素的作用等。

QCM和SAW都是根据压电性产生声波信号，通过测量声波参数(振幅、频率、波速等)变化而获得被分析/检测物的信息，属于压电型传感器。QCM属于体声波(Bulk Acoustic Wave, BAW)，一般也称为厚度剪切模式(Thickness Shear Mode, TSM)，因声波从石英晶体或其他压电材料的一面传递到另一面，在晶体内部传播而得名。而SAW是声波在晶体表面上传播，从一位置传递到另一位置。在传递过程中，当基片或基片上所覆盖的特殊材料薄膜与被分析的物质相互作用时，声波的参数将发生变化，测量变化量即可得到被分析物(质量和浓度等)的相关信息。

QCM一般采用AT-切压电石英晶体，这是由于它的温度系数在室温时为零。QCM装置如图5.10所示。金属电极存在于薄压电晶体板面，并与振荡电路相连，在晶体板上施加一共振电场就产生了声波。厚度是这类器件中频率变化的决定因素。当QCM表面有物质增加或减少时都可导致器件厚度的变化，进而引起共振频率的变化。

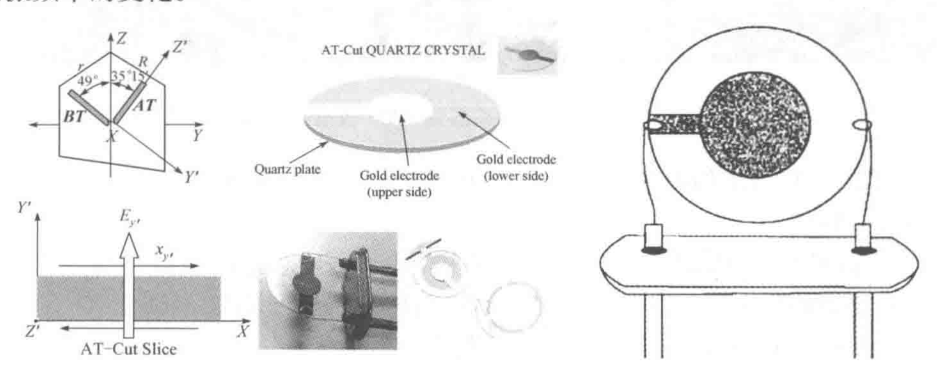


图5.10 QCM示意图

QCM 和 SAW 作为化学传感器的选择性仅仅依赖于表面涂层物质的性质，本身对气体或蒸气不具有选择性。通常，对压电基片上的 SAW 传播路径覆盖不同的吸附薄膜，便构成了不同的 SAW 化学传感器。膜层材料很多，根据待测的对象选择有特异吸附性能的薄膜，对敏感膜的基本要求是可逆性和高稳定性。

QCM 广泛应用在现场快速检测中，在毒品检测中也有所应用，如海洛因、可卡因、吗啡、冰毒、鸦片等。QCM 利用蛋白质 G 将可卡因抗体固定在石英表面而做成检测毒品的免疫传感器来进行毒品检测；QCM 涂覆其他抗体敏感材料，作为免疫传感器可分析检测杀虫剂、细菌、病毒以及某些磺胺类药物。

化学传感器基片表面所涂的特异敏感材料虽对某类物质具有较好的选择性，但当检测对象基体较复杂时，干扰将会很严重，而且有时单个传感器的灵敏度也不够高。当将一些 SAW 传感器集成在同一芯片上，无论相同与否，构成传感器阵列，采用模式识别方式或神经网络技术，通过多元数据分析而获得被测物的相关信息，这种基于传感器阵列的电子鼻产品有利于提高传感器的可靠性和多功能性，能快速识别出单一成分的气体/蒸气或其混合物，即能够识别出单一或复杂的气味，大大提高了传感器的灵敏度。图 5.11 所示为 3 个覆盖不同聚合物涂层的 SAW 传感器组成的传感器阵列。

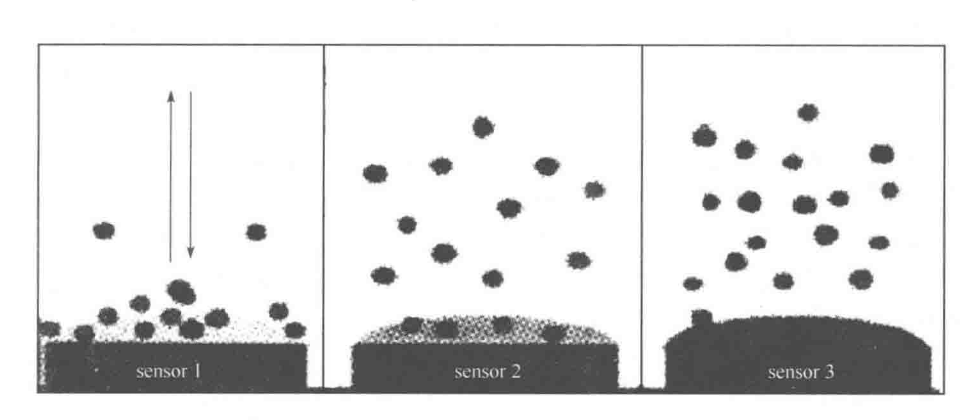


图 5.11　三种聚合物涂层的 SAW 传感器阵列

在实际应用需求的引领下，压电型气体传感器（QCM 和 SAW）产品体现了以下的发展趋势：

（1）高精度高灵敏度：对于传感器应用，其基本要求是高精度与高灵敏度。SAW 传感器的检测精度以及灵敏度还不能与传统传感器相比，因此需要采用一些新方法新技术改善器件性能，提高系统稳定性。

（2）小型化/便携式：传感器的应用大多是与其他机械或者电子系统集成或者





共同使用,并不单一。这样 SAW 传感器系统必须尽可能减小体积,方便携带且低功耗,满足各种机载、车载、航载等要求,这样才能相对于其他类型的传感器具有更大的竞争力。

(3) 多功能集成化/低成本:人们逐渐不再使用单一功能的传感器,主要原因是单一功能传感器成本高,系统合成困难且稳定性低。因此多功能集成 SAW 传感器就成为人们的一个兴趣热点,其结构简单、系统体积小且大大降低了系统成本。

(4) 智能化与无线传感网络:许多参量的检测条件是危险剧毒环境,有的测试对象本身就是变化的,这样有源传感器难以满足这一检测需求,而无线传感网络则由于其无源多面特点即可解决这一问题。另外,智能化是当今信息化时代的一个显著特征,结合自动控制等实现传感器的智能化也是 SAW 传感器的一个重要发展方向。

5.4 电子鼻毒品检测及分类的实现

电子鼻是一种电子仪器,在功能上与哺乳动物的嗅觉系统有一定的相似性。由于其独特的优点和广阔的应用前景,电子鼻研究发展迅猛,成为气敏传感技术研究的主流。目前世界上已有十几家生产商品化电子鼻的公司。电子鼻的种类也已经非常繁多,可按大与小、复杂与简单、通用与专用来分类。也可按传感器阵列的种类来分类,如金属氧化物传感器、导电聚合物传感器、石英晶振(QCM)和声表面波(SAW)传感器等。阵列有单一类型的气敏传感器组成的,也有多种传感器组成的;有分立元件的,也有集成的。

随着计算机技术的发展,电子鼻性能主要取决于气敏传感器阵列。就金属氧化物气敏传感器阵列而言,在微型低功耗集成化方面的突破就有可能改善性能、降低成本、拓宽应用领域。微型气敏传感器的研究正是为实现这一目标。

电子鼻系统主要包括传感器阵列、信号预处理和模式识别三部分,图 5.12 显示了电子鼻系统与人类嗅觉系统的比较。

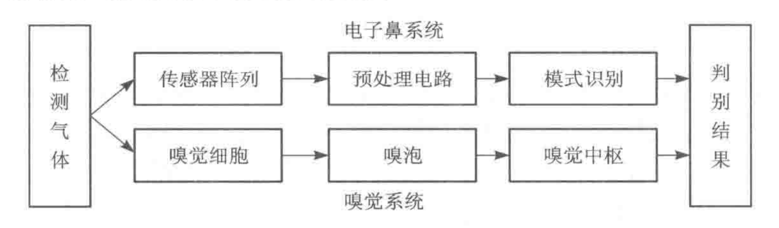
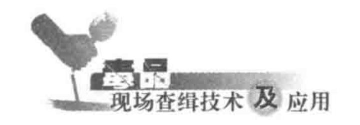


图 5.12 电子鼻系统与人类嗅觉系统的比较



5.4.1 电子鼻系统组成

电子鼻(E-nose)是人类嗅觉的延伸。第一台商业化的“电子鼻”于 1994 年诞生。电子鼻是一种包含电化学传感器阵列的具有部分专一性以及恰当的模式识别系统的专门的仪器,具有人工智能的特点。

电子鼻模拟人的嗅觉器官,其工作原理与嗅觉形成相似,主要由气味采样、气体传感器阵列和信号处理功能模块组成,系统硬件架构框图如图 5.13 所示,功能模块框图见图 5.14。在电子鼻的组成中,传感器阵列是整个系统的基础,阵列可以由多个分立元件构成,也可以是单片集成的。传感器阵列中的每个传感器对被测气体都有不同的灵敏度,这也是电子鼻识别气味的主要机理。例如,一号气体可在某个传感器上产生高响应,而对其他传感器则是低响应,同样,二号气体产生高响应的传感器对一号气体则不敏感。归根结底,整个传感器阵列对不同气体的响应图案是不同的。正因为有这种区别,才使系统能根据传感器的响应图案来识别气味。

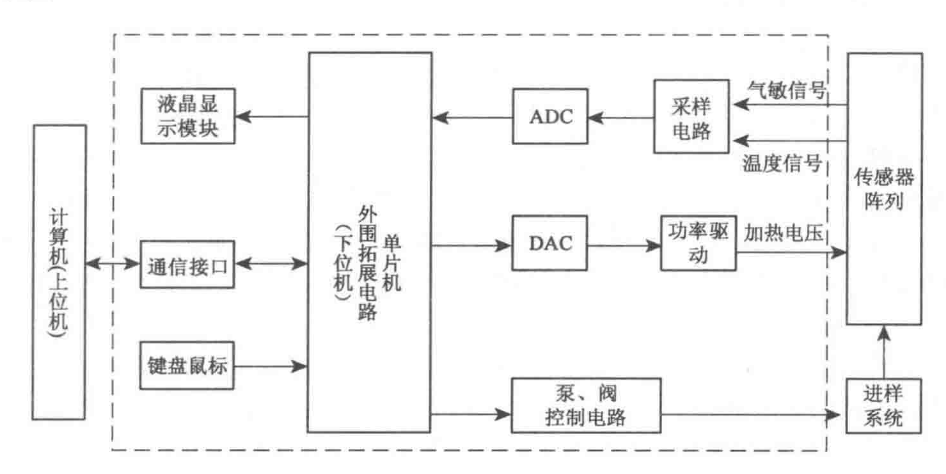


图 5.13　电子鼻系统框图

电子鼻系统中气敏传感器阵列响应的数据采集是要记录阵列中每个传感器对被检测气体(气味)响应的全过程,一般有两种方式:一种是在 PC 机中加一数据采集卡,另一种是使用能与 PC 机通信传输数据的单片机系统。采用单片机系统主要基于以下考虑:①电子鼻系统中除数据采集外还有各种各样的控制;②计算机主板负载不宜过重;③希望在特定场合可脱离 PC 机操作等。在电子鼻的研究中,已研制出多个版本的单片机数据采集系统,其中 A/D 精度有 8 位、11 位和 12 位,采样的通道数有 4 个和 12 个。采样通道数为 12 的系统可以与由 12 个金属氧化物



气敏传感器组成的阵列配合，采集数据并将数据传给 PC 机处理。

电子鼻产品中采用的模式识别技术主要有人工神经网络（ANN）、主元分析（PCA）、判别式函数分析（DPA）、统计模式识别（SPR）、距离分析（DC）、群分析（CA）和主元回归（PCR）等[13]。在建立数据库的基础上，电子鼻对每一样品进行数据计算和识别，可得到样品的"气味指纹图"和"气味标记"。电子鼻是利用气体传感器阵列的响应图案来识别气味的电子系统，它可以在几小时、几天甚至数月的时间内连续地、实时地监测特定位置的气味状况。

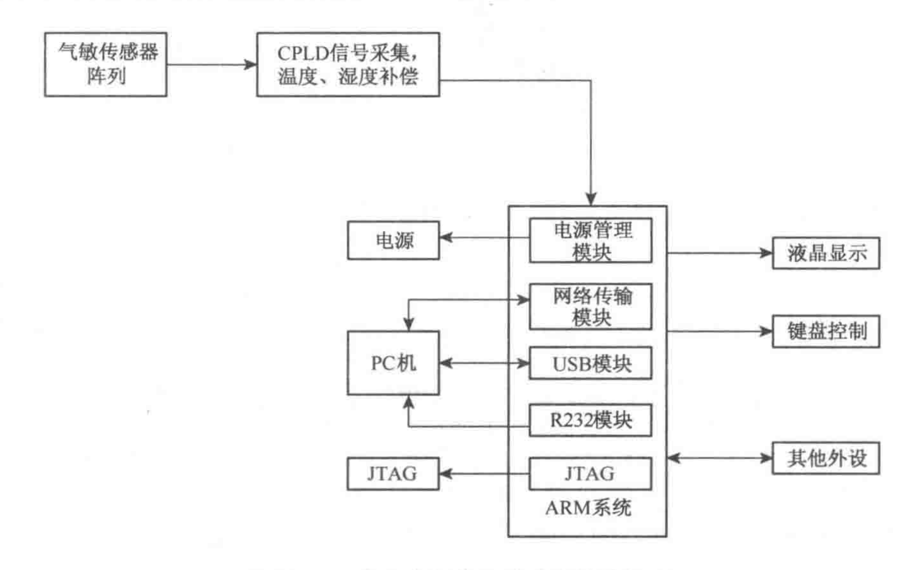


图 5.14 主流电子鼻系统功能模块框图

电子鼻在毒品查缉中有两种应用模式：一种是现场行李藏毒检测，利用采样针对包裹、行李箱可疑部位进行非拆包刺入采样，或通过试纸擦拭物品表面进行采样。第二种是人体藏毒检测，对可疑人员的口腔呼出气体进行采样。

电子鼻的类型很多，其典型的工作流程如下：

(1) 利用真空泵把空气取样吸取至装有电子传感器阵列的小容器室中。

(2) 取样操作单元把已初始化的传感器阵列暴露到气体中，当挥发性化合物（VOC）与传感器活性材料表面接触时，就产生瞬时响应。这种响应被记录并传送到信号处理单元进行分析，与数据库中存储的大量 VOC 图案进行比较、鉴别，以确定气味类型。

(3) 用酒精蒸气"冲洗"传感器活性材料表面以去除测过的气体混合物。在进入下一轮新的测量之前，传感器仍要再次实行初始化（即测不同气体之前，每个传感器都需用干燥气或某些其他参考气体进行清洗，以达到基准状态）。被测气体作

用的时间称为传感器阵列的“响应时间”，清除过程和参考气体作用的初始化过程所花的时间称为“恢复时间”。

图 5.15 显示了阵列传感器工作流程框图。

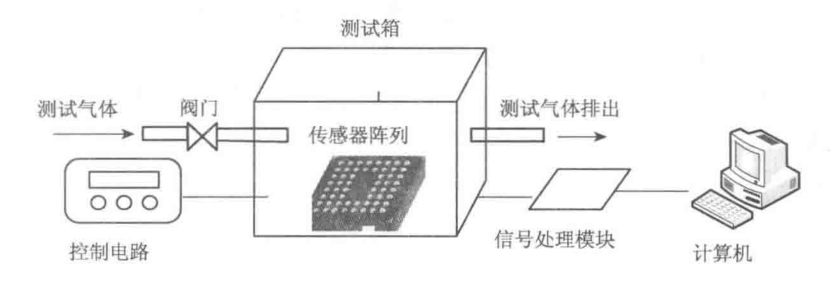


图 5.15　阵列传感器工作流程框图

下面从传感器阵列、阵列采样电路、进样控制系统和信号处理系统 4 个方面对电子鼻产品进行介绍。

(1) 电子鼻传感器阵列：在电子鼻系统中，气体传感器阵列是关键因素。电子鼻气敏传感器的主要类型有导电型传感器、压电类传感器、场效应传感器、光纤传感器 4 大类。

① 导电型传感器：导电型传感器又分为金属氧化物传感器和聚合物传感器两大类。它的基本特点是置于挥发性化合物(VOC)时的响应形式是电阻值发生变化，其中金属氧化物传感器在电子鼻系统中应用更广泛，图 5.16 所示为常用的费加罗气敏传感器产品。此类传感器中与 VOC 相接触的活性材料是锡、锌、钛、钨或铱的氧化物，衬底材料一般是硅、玻璃、塑料，发生接触反应需满足 200～400℃的温度条件，因此在底部设置了加热器。氧化物材料中用铂、钯等贵重金属掺杂形成两条金属接触电极，与 VOC 的相互作用改变了活性材料的导电性，使两电极之

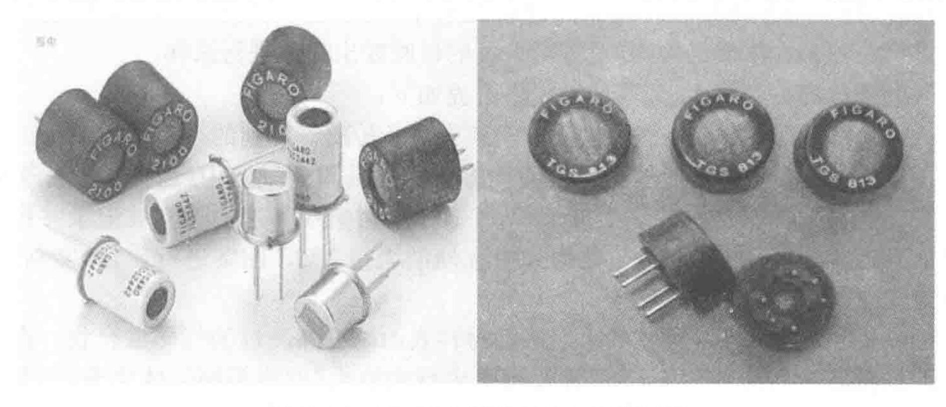


图 5.16　日本费加罗公司的气敏传感器

间的电阻发生变化，这种电阻变化可用单臂电桥或其他电路来测量。其实，一个传感器的活性材料总是设计得对某些特定气体响应最灵敏。

金属氧化物传感器的缺点是：

a. 工作温度较高。

b. 经长时间工作之后，响应基准值易发生漂移，需要利用信号处理运算来克服。

c. 对气体混合物中出现的硫化物呈“中毒”反应。

d. 金属氧化物气敏传感器选择性差，常通过组合来实现对某种被测物一定的选择性。

虽然存在以上不足，但是，这类传感器有很宽的适用范围和相对低的成本，依然成为当今广泛应用的气体传感器。

导电聚合物传感器中，与 VOC 接触的活性材料一般是用噻吩、吲哚、呋喃等成分构成的导电聚合物，当气体分子与上述聚合物材料接触时会发生电离或共价作用，这种相互作用影响了电子沿聚合物链的传输，即改变了导电性。在聚合物材料中，利用显微组构技术形成两条间隔 10～20 μm 的电极，通过在两电极之间施加交变电压来使聚合物电聚合化，改变电压扫描速率，并应用一系列聚合物前体就可产生各种各样的活性材料，使不同的材料分别对不同的气体呈特定响应。导电聚合物传感器在一般环境温度下就能够工作，不需要加热，因此更容易制造。其电子界面更为直接，从而在便携式仪器应用中有更大优势。这种传感器探测气体的灵敏度可达到 1×10^{-7}，比金属氧化物传感器更高，但一般在 1×10^{-5}～1×10^{-4} 范围之内。

导电聚合物传感器的主要缺陷是：

a. 活性材料电聚合过程较为困难和费时。

b. 与 VOC 接触响应存在随时间发生飘移的现象。

c. 对湿度极为敏感，这种敏感性易掩盖和干扰对 VOC 的正常响应。

另外，某些气体穿透聚合物材料整体，从而减慢了将 VOC 从聚合物中去除的过程，即延缓了传感器的恢复时间。

② 压电类传感器：压电类传感器又分为石英晶体微量天平（QCM）传感器和声表面波（SAW）传感器两种。它的基本特点是，与 VOC 的接触响应形式体现为频率的变化。压电类传感器不仅可以测量温度和质量的变化，还可测量压力和加速度等参数，但在电子鼻系统中，它们一般只作为质量变量传感探测器使用。QCM 传感器是一个几毫米直径的谐振盘，盘面敷有聚合物材料，每面有一个与导线相连的金属电极，当该传感器受振荡信号激励时，便谐振于特征频率（10 Hz～30 MHz），而一旦气体分子被吸收到聚合物涂层表面，就增加了该盘的质量，因此降低了谐振频率，谐振频率的高低与所吸收的气体分子质量成反比。QCM 传感器可通过调整谐振盘聚合物涂层来改变对不同气体的响应和选择性，而减小石英

晶体的尺寸和质量,并减小聚合物涂层的厚度,则可进一步缩短传感器的响应时间和恢复时间。

③ 金属氧化硅场效应管传感器(MOSFET):场效应管气敏传感器的工作原理是:VOC 与催化金属材料相接触所生成的反应产物(如氢)会扩散通过 MOSFET 的控制极来改变器件的导电特性。典型的 MOSFET 结构有一个 P 型衬底和在衬底上扩散的两个掺杂浓度很高的 N 型区,两个 N 型区的金属触点分别称为源极和漏极。器件的灵敏度和选择性可通过改变金属接触剂的类型和厚度以及改变工作温度来改变。MOSFET 的优点之一是可依托 IC 制造工艺,批量生产,质量稳定,主要问题是接触反应产物(如氢)必须渗入催化金属涂层来影响沟道中的电荷,这就对芯片的密闭封装方式提出了更苛刻的要求。MOSFET 与导电性传感器一样,也存在基准值漂移问题。

④ 光纤气敏传感器:光纤气敏传感器对气体化合物的响应形式是光谱色彩发生变化。这种传感器的主干部分是玻璃纤维,在玻璃纤维的各面敷有很薄的化学活性材料涂层。化学活性材料涂层是固定在有机聚合物矩阵中的荧光染料,当与 VOC 接触时,来自外部光源的单频或窄频带光脉冲沿光纤传播并激励活性材料,使其与 VOC 相互作用产生反应。这种反应改变了染料的极性,从而改变了荧光发射光谱。为了确定对应的气体化合物成分,需要对许多敷有不同染料混合物的光纤器件构成的传感器阵列产生的光谱变化进行检测分析。光纤传感器有很强的抗噪能力和极高的灵敏度,其灵敏度单位以 1×10^{-9} 计,这是其他电子鼻传感器类型所远不及的。目前光纤传感器的主要缺点是其设备控制系统较复杂,成本较高,而且荧光染料受白光化合作用影响,使用寿命短。按模式识别系统的要求,气敏阵列必须由对被测气体(气味)具有交叉响应的一组传感器组成。光纤气敏传感器通常工作在300℃以上,而且它的灵敏度依赖于工作温度,因而交叉响应也可以通过调节各传感器的工作温度来实现。

(2) 传感器阵列采样电路:金属氧化物半导体气敏传感器由于其成本低、灵敏度高、响应速度快、易于产品化等诸多优点而成为目前使用最多的气体传感器。它的缺点主要是选择性差,元件参数分散,必须加热,易中毒等。美国人 Setter 和 Zaromb 于 1984 年提出用不同响应的气敏元件组成阵列,进行气体识别和测量,这是气敏传感器应用的一个里程碑。随着微机电技术的发展,金属氧化物气敏传感器及其阵列已经微型化,成本降低,也为电子鼻的便携性提供了可能。若能研制出常温下就能工作的金属氧化物半导体传感器,则省却了加热电路,可以实现系统的低功耗,且可以应用于易燃易爆气体的检测,消除安全隐患。

金属氧化物半导体的表面在吸附气体时会使半导体的表面能态发生改变,从而引起材料导电率的变化。当半导体材料表面有气体吸附时,如果表面所吸附的

外来原子的亲合能大于半导体表面电子的逸出功，则吸附原子将从半导体表面取得电子而形成负离子吸附；反之，则吸附原子将向半导体表面提供电子而形成正离子吸附。对气体成分的测量模型目前还有很多不清楚的地方，对混合气体的定量研究有待于模型的进一步研究，但用于定性分析已经足够。

就目前而言，传感器已经向阵列化、智能化、集成化方向发展，并且在实时检测系统中开始应用。实际应用中传感器的交叉敏感性比较大，如气体传感器的选择性与吸附膜的选择性不是完全单一响应的，所以需要传感器阵列获得对同种影响的不同响应，结合数据处理方法来分离各个影响因素，这就是智能阵列传感器。

对于单路金属氧化物类气敏传感器，常用的信号采集方法有电桥法、参考电压比较法和分压比较法，如图 5.17 所示。

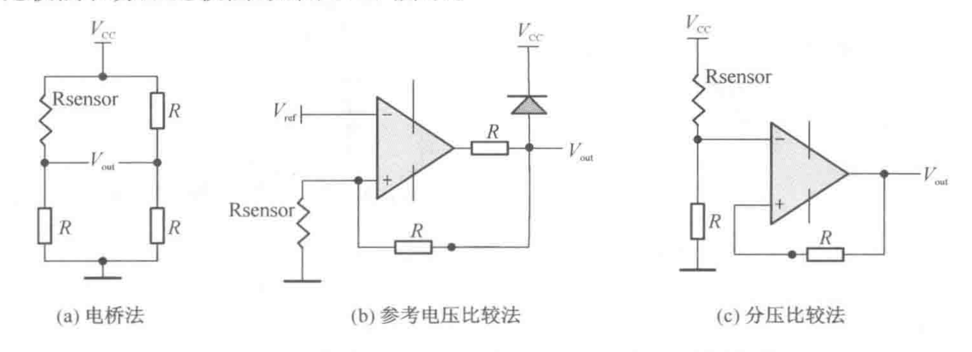
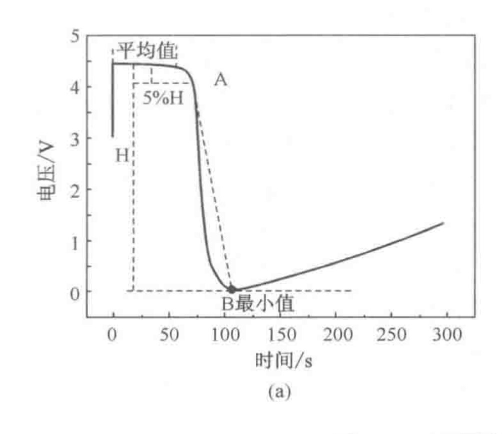


图 5.17 单路金属氧化物半导体传感器信号采集电路

国内学者也做过一些金属氧化物半导体气敏传感器对 VOC 爆炸物的反应情况研究，他们主要采用了纳米氧化锌半导体气敏传感器阵列。图 5.18 和图 5.19 所示分别是实验情况说明。



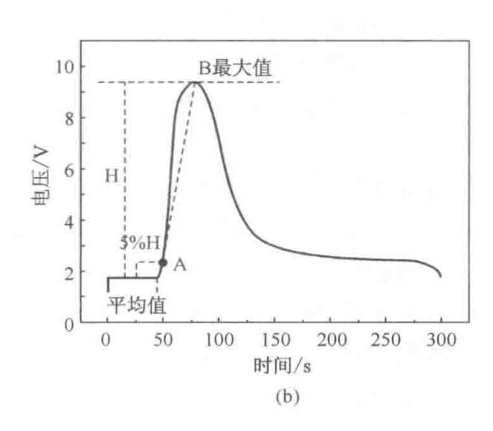


图 5.18 不同毒品的动态反应曲线



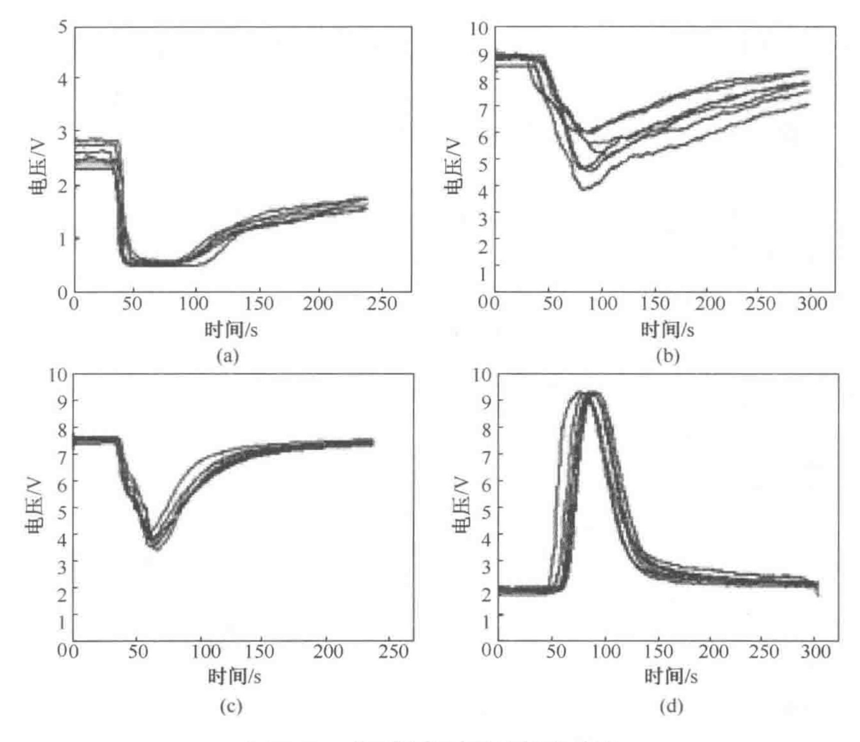


图 5.19　传感器阵列动态反应曲线

图 5.18 中,图(a)是氧化锌系厚膜气敏传感器对毒品 A 的反应曲线,图(b)是该系传感器对毒品 B 的反应曲线。

图 5.19 所示为采用金属氧化物半导体气敏传感器(纳米氧化锌)阵列(18 个传感器)时的动态响应曲线,被测物为 4 类不同毒品。

(3) 进样控制系统:在进样控制方面,目前常采用的进样系统是流气式进样系统,一些高档的台式电子鼻还使用色谱分析用的顶空取样器(Headspace Sampler)。图 5.20 和图 5.21 是两种进样系统的示意图。图 5.20 所示的进样系统采用色谱系统的常用部件——六通阀和定量管。系统手动操作。压缩空气作为载气由质量流量计控制保持恒定流量。数据采集开始之前,六通阀位于图中所示 A、B、C 实线位置,载气直接经 A 流入传感器室,当每个传感器的电阻达到稳定的底值时,先启动薄膜泵抽取被测气体(味)样品,然后转动六通阀。这时,阀的 A 路断,B 路和 C 路通,将定量管中定量样品气体切入载气通路;样品气进入传感器室,数据采集开始。可根据需要更换不同体积的定量管。

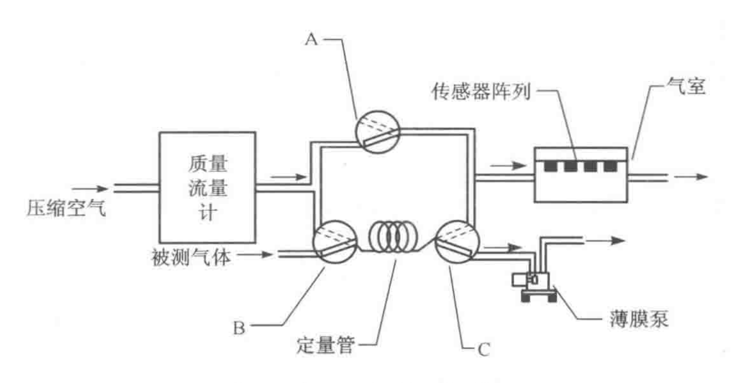


图 5.20 六通阀进样系统

图 5.21 所示的结构采用了 3 个微型电磁阀。在单片机的控制下,传感器室的冲洗和进样是通过改变阀的通断状态来完成的。当阀 1 通、阀 2 阀 3 断时,传感器室冲洗,这时,可将定量样品注入进样室。待传感器电阻回到底值后,关断阀 1 同时打开阀 2、阀 3,即完成一次送样,采样电路开始工作。进样原理与前一个系统基本相同,只是本系统被测样品需用定量针筒注入进样室。

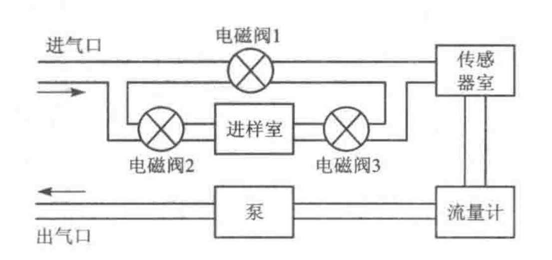


图 5.21 电磁阀进样系统示意图

操作重复性是衡量系统性能水平的重要指标,流量的精确控制是流气式系统的关键。由于采用了质量流量计,这些流气式进样系统都具有流量控制精度高、重复性好、操作简便等优点,而且在采用流气式进样系统的电子鼻中,能够获取传感器对被测气体响应与恢复全过程的数据,有利于改善识别率。但是,这些进样系统成本高,不利于实用化,同时体积也大,不利于电子鼻系统的微型化,这些弱点是致命的。因此我们正在寻找低成本的流量控制方法,如采用低价位微型流量计、一定压差范围内的恒流装置等。需要改进的地方有:①进一步改善气敏传感器阵列响应的信号质量;②解决传感器输出的漂移和补偿。

(4) 信号处理系统:包含检测电子电路、通讯模块以及 USB 模块,用于数据采集和温度湿度补偿的 CPLD 电路,用于数据分析处理和结果输出的 ARM 系统。

最新电子鼻产品一般采用双芯片电路处理系统，其中 CPLD 电路板负责环境温度和湿度传感器以及气敏传感器的数据采集和 A/D 转换，基于 ARM 的电路板负责数据处理(模式识别)和网络数据传输，服务器(PC 机)负责各电子鼻的管理和数据共享、知识库更新等。

5.4.2 电子鼻毒品检测模式识别算法

电子鼻是受生物嗅觉原理的启发，将现代传感技术、电子技术和模式识别技术等工程手段紧密结合研制成的新颖仿生检测仪器，它的工作机理如图 5.22 所示。通常，样品挥发的气味与阵列中多个气敏传感器反应，将化学信号转换成电信号，然后经过一系列放大降噪调理、基线校准或归一化等预处理过程，获取并增强该样品所对应的综合指纹信息，再从中提取合适的特征输入到特定的模式识别算法，最终完成对样品的定性或定量辨识[14]。与生物嗅觉的结构和功能相比较，电子鼻气室内的气敏传感器阵列相当于鼻腔上的嗅上皮，具有交叉敏感的化学传感器则相当于对多种气味分子敏感的嗅神经元，其作用都是将气味的化学信息转换为电信息；预处理的功能类似于嗅球内信号的整合与增强；模式识别原理，特别是人工神经网络(ANN)方法，在一定程度上模拟了大脑皮层信息编码、处理和存储等过程。

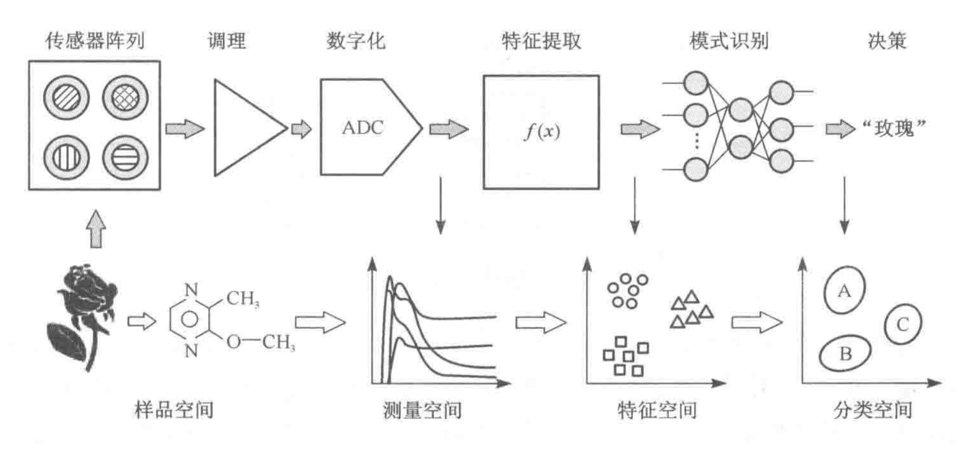


图 5.22 电子鼻信息处理过程

1) 特征提取

在传感器阵列中，我们需要从每个气敏传感器对气体的相应曲线提取数个特征，并用特征优化参数来衡量所选择特征是否最优。其次对特征数据进行融合，因为特征数据要获取得当。分类器的复杂性随着模式空间的维数变化增大得很快，容易产生组合爆炸(维数灾难)。从分类器来看，识别系统是基于有限的学习样本进行训练的，分类器识别性能在维数较少时，新特征的加入将改善分类器的性能，



但到了一定限度后，加入更多的特征值将导致性能的退化。特征提取的原则是基于所求问题，使提取的特征表述最多的信息。最后用于分类器训练确定气敏传感器阵列所需的比较适宜的特征数目。这种检测需要借助特定的模式识别算法来实现。这些算法大致可以分成线性统计和人工神经网络两类。由于计算复杂，通常需要计算机处理。

特征提取综合采用静态和动态参数，并进行特征优化降维处理。静态法是取传感器稳定后几个时间点的值作为特征，动态法是采用动态反应时曲线的最大值、最小值、平均值、斜率等作为特征。

2）分类器设计

对传感器阵列所得到的信号分析、提取特征值并进行归一化处理后，经常采用 PCA、人工神经网络（ANN）以及支持向量机（SVM）等模式识别方式。目前分析效果较好的有人工神经网络模型（ANN）（如图 5.23 所示）和支持向量机等。

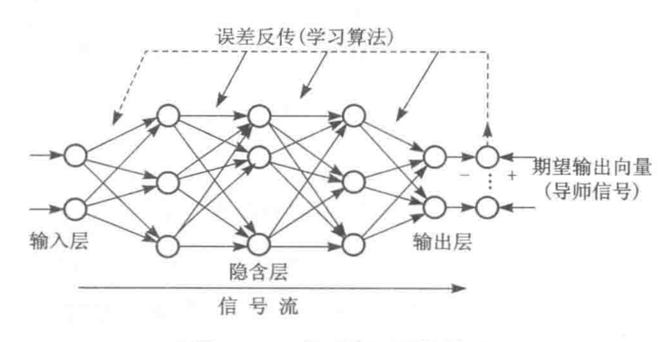


图 5.23　人工神经网络模型

3）基于信息融合技术的判别策略

为了增加检测的可靠性，拟采用基于信息融合的多判别器决策系统，以避免或减少单一的分类器的武断判别或者错误判别的情况。

针对每个分类器，根据其在样本库（训练集）上的表现，赋予其一个可信度，最终的判别结果由每个分类器的可信度和其分类结果采用模糊积分进行信息融合后获得。

基于模糊积分的多分类器信息融合策略：设总共有分类器集合为 $\boldsymbol{S}=\{s_1, s_2, \cdots, s_N\}$，分类器数目为 N，M 类目标为 $\{\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_M\}$。对待识别目标 x，分类器 s_i 输出的识别结果为

$$D_i(x)=[d_{i_1}(x), d_{i_2}(x), \cdots, d_{i_M}(x)] \tag{5-1}$$

式(5-1)表达了目标 x 属于各类目标的后验概率、可能性或信度。对目标类

别 ω_j，$j=1, 2, \cdots, M$，将所有分类器给出的待识别目标 x 属于该类目标的后验概率、可能性或信度作为集合 $\boldsymbol{S}$ 上的一个函数 $h_j(S)$。模糊密度 $g_{ij}=g_j(\{s_i\})$ 表示在判别目标属于 ω_j 时传感器 s_i 的重要性或可靠性。利用模糊积分对各分类器输出的识别结果进行融合就是计算函数 $h_i(s)$ 在集合 $\boldsymbol{S}=\{s_1, s_2, \cdots, s_N\}$ 上关于模糊测度 g_j 的模糊积分，将其作为融合后待识别目标 x 属于目标类别 ω_j 的后验概率、可能性或信度，即：

$$d_j(x)=\int h_j(x)g_j,\ j=1, 2, \cdots, M \tag{5-2}$$

将最大的 $d_j(x)$ 对应的目标类别输出作为最终判决结果。

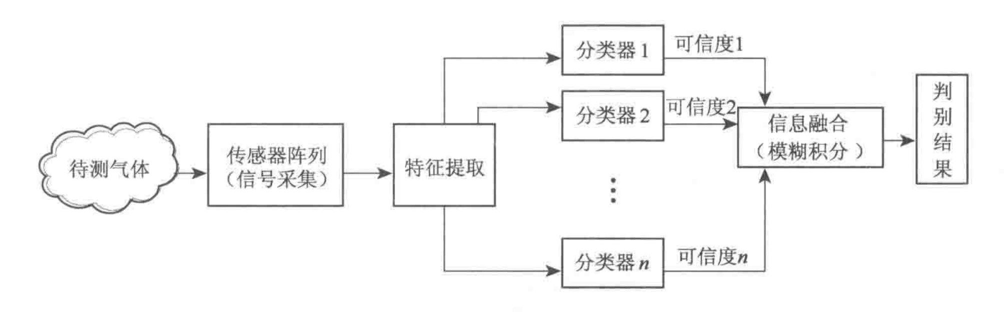


图 5.24　电子鼻多分类器信息融合框图

由图 5.24 可见，在信息融合多分类器系统中，对于 K 类分类任务，对于一个输入的样本，各分类器应该具有如同三层神经网络分类器类似的输出特性，即输出为一 K 维向量，向量中的每个元素取值都应该在[0, 1]之间，分别代表该样本对各类的隶属度(后验概率)。

气敏传感器阵列实现了气味信息从样品空间到测量空间的转换，是电子鼻信息处理的关键环节，不同传感原理和制作工艺的气敏传感器丰富了电子鼻对气味信息的获取途径。构建阵列的传感器除了应该满足响应快且可逆、重复性好、灵敏度高等条件，还必须对各种气味广谱敏感(弱选择性)，并且阵列中各传感器对同种气味要交叉敏感，以保证从有限数量的传感器中获取更多的气味信息。

通常，从传感器阵列中获取的原始信号数据量很大，需要先对其进行特征提取，将模式从较高维的测量空间变换到较低维的特征空间，而模式识别过程则是将特征空间划分为分类空间的过程，它是电子鼻智能化的核心单元。开发性能优良的气敏传感器构建阵列与设计强大的信息处理算法在电子鼻实现气味识别中是相辅相成、缺一不可的。目前电子鼻领域中有各种各样的模式识别算法被引入，包括参数化的多元统计方法和非参数化的人工神经网络与专家系统，如图 5.25 所示。



它们均有不足与优点，最佳方法是不容易找到的。因此如何设计或改进模式识别算法使之适合处理相应传感器阵列信息一直是电子鼻研究者的重要工作之一。Shaffer 等人为适合电子鼻中使用的模式识别算法提出了 5 个评价标准，包括识别率、运算速度、训练难易度、内存容量和抗干扰能力。

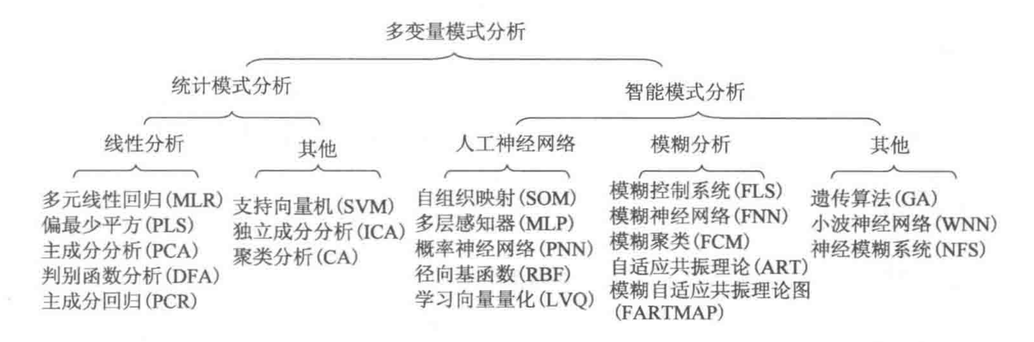


图 5.25　电子鼻多变量分析技术

多元统计方法是基于阵列信号的分布能用概率密度函数描述的假设来寻求气体输入和类别输出之间的内在数学程式关系。这些方法数学结构清晰、处理过程透明、容易实现，因此广泛应用在目前商业化产品中，例如 Alpha MOS 公司的 FOX4000、Technobiochip 公司的 LibraNose 和 Airsense Analytics 公司的 PEN3 电子鼻均内置 PCA 和 PLS 等多种多元统计方法。但这些多元统计方法通常缺乏自学习能力，一般用于可视化和数据预处理等辅助分析过程。另外，传感器阵列信号在本质上是非线性的，无法用简单的变换完全消除，而且样本之间变异极小，不能建立有效的统计模型，导致这种线性方法在电子鼻信息处理中缺乏鲁棒性。

人工神经网络的引入可以弥补这些不足。神经网络是由大量简单计算单元——人工神经元相互连接构成的并行分布式处理器，它在两个方面与人脑相似，即从外界环境学习获取知识，并以连接强度的形式存储于互连的神经元之间。它与多元统计方法相比有显著优点：

(1) 自适应，能通过训练自动建立输入输出之间复杂的非线性映射，较好地解决传感器交叉敏感带来的非线性问题。

(2) 良好的容错和泛化能力，适合处理电子鼻常面临的噪声干扰、背景气体影响、传感器漂移和个别失效等问题。

(3) 并行运算、分布式存储信息，该特点易于硬件电路的实现，可满足电子鼻小巧便携和快速信号处理的要求。

因此，电子鼻诞生开始就备受关注，并被认为是一种有前途的传感器阵列信号处理方法。基于误差反向传播算法的多层感知器网络(BP-MLP)是最先引入电子

鼻,也是商业化产品中最常用最成功的人工神经网络。但同其他 ANN 一样,它仅仅在有限的结构和功能上对大脑进行模仿,在模式识别性能上无法与生物相比拟。生物神经系统从神经元细胞膜到神经网络各层次上的非线性可能是其实现复杂功能的基础,非线性动力学为这种复杂性提供了有效的理论工具,同时也为 ANN 的发展提供了新思路,用神经动力学启发 ANN 研究已经成为一个新课题。除了开发面向特定问题的专用电子鼻外,能定性和定量分辨大量气味的通用电子鼻将是未来电子鼻的重要研究方向。实现这一目标一方面需要研究性能良好的气敏传感器和阵列构建技术,另一方面还必须依靠功能强大的信息处理技术。从生物本质出发,在现有算法中加入更多的仿生元素,或者从生物模式识别原理中挖掘新算法,特别是基于生物嗅觉模型的仿生信息处理技术将成为今后电子鼻研究的热点。

5.4.3 物联网架构中的电子鼻感知终端

目前,感官传感器技术发展迅速,在功能上等同于人类视觉、嗅觉、味觉、听觉、触觉的五感传感技术在社会公共安全领域已经得到程度不等的应用。近年来,在毒品爆炸物侦缉以及毒气检测等领域,仿生人类嗅觉机制的电子鼻技术蓬勃发展,是一个很有前景的应用技术热点。

以传感器为基元的传统意义的传感器网在组网方式和应用层进行外延后就成为今天广义上的物联网。

物联网在本质上包括两层意义,物的“活化”(Cyborg)和人的“物化”(Animation)。通过携佩或植入以五感传感器为代表的智能传感器,人类的一部分生物功能将“物化”。相反,将智能传感器嵌入物内,使物具有“应激性”这一基本生命特性,则是物的“活化”。

在物联网中,人和物通过其所佩戴的智能传感器将自身具有唯一性的身份标识映射到信息空间,人和物的存在、活动以及所感知的周边的环境,都以信息流的形式在信息空间反馈共享。从这个意义上说,人和物在其所映射的信息空间内是以一种平等的信息体生命形态存在。目前,在物联网应用中,基于 RFID 技术的方案占据主要应用份额。

在物联网即将在各行业大规模应用的背景下,用于毒品和爆炸物侦缉的电子鼻也需要考虑其在物联网架构下的工作模式。这里我们探讨了一种基于 WIFI 技术的电子鼻物联网方案[15]。

此方案下电子鼻有两种工作模式:一种是单机模式,即气体的采集、数据的处理都由一台单机电子鼻完成并给出检测结果。另外一种是网络模式,当作为电子鼻物联网的节点时,每台电子鼻具有身份标识并组网实现数据传输和共享等功能。每个电子鼻可以并通过网卡的 MAC 地址或局域网内的 IP 地址确定唯一身份标

识，电子鼻通过 WIFI 组成无线局域网，并可以通过一台带有无线网卡的笔记本或者台式机构成的服务器实现数据共享。这样的话，在进行专家知识库更新时，就可以根据每个电子鼻的身份标识，由服务器向每个电子鼻提供最新专家库知识。单个电子鼻在测试到未知样本时，也可以把结果提交到服务器以备更新样本知识库。

在网络模式下，电子鼻可以启用云计算功能。在云计算功能模式下，正在承担气体检测任务的电子鼻（"主云"）负责气体的采集，并通过网络将采集到的数据发送到其他闲置的电子鼻（"从云"）。在算法设计中，将数据处理任务按照云计算的要求进行分布式设计，使得除了"主云"外，"从云"也负责模式识别的一部分子任务，"从云"将自己的计算结果作为中间结果传输给"主云"，主云将这些结果进行最终处理并给出检测结果。基于 WIFI 的无线局域网具有 100 m 左右的通讯半径，从而可以实现对一定区域范围的气体的网络化监控，如图 5.26 和图 5.27 所示。



图 5.26 基于 WIFI 组网的电子鼻网络

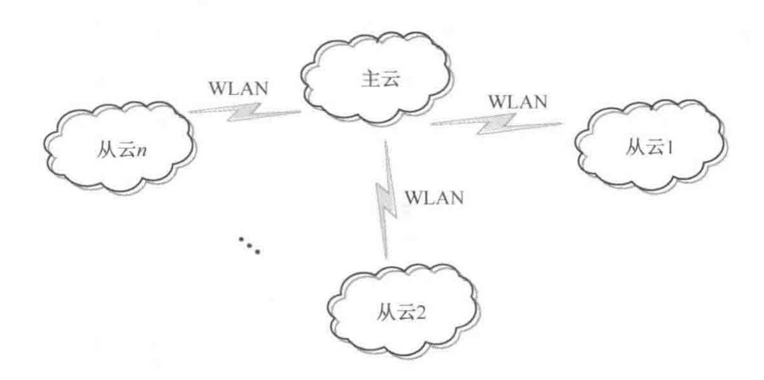
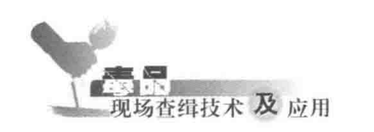


图 5.27 基于 WIFI 组网的电子鼻云计算模式

电子鼻实现网络化后，甚至可以更进一步做到一定区域的无人值守方式的气体自动监控。可以在一定的范围内放置一定数目的电子鼻，通过 WIFI 联网，每个电子鼻以一定的周期抽吸分析周围环境的气体，当某台机器报警时，可以通过该电



子鼻身份标识大体确定可能藏有违禁品的区域。这个功能类似宾馆的烟火报警器。

基于物联网架构的电子鼻网络检测毒品的机制和工作模式与单机式电子鼻产品有所区别,主要表现在信号分析处理模式方面。通过引入云计算框架,电子鼻网络可以实现气体和毒品的协同检测,网络中的电子鼻终端可以作为气体采样节点和计算节点两种角色存在,为一定区域内的气体总体成分检测承担相应的任务分工。在进样方式上也有可能实现自动化的自主擦拭与自主抽吸。

在产品形态上,随着 MEMS 技术的发展,作为传感元器件的气敏传感器越来越趋于微型化,将来的电子鼻终端产品可能在形态上出现重大进化,不再是一个特定的固定产品形态,而有可能以感知颗粒的形式嵌入到整个传感网架构内,通过虚拟仪器界面进行使用和管理。所谓的虚拟仪器(VI-Virtual Instrumentation)是指通过应用程序将通用计算机与功能化硬件结合起来,用户可通过友好的图形界面来操作这台计算机,就像在操作自己定义、自己设计的一台单个仪器一样,从而完成对被测试样的采集、分析、判断、显示、数据存储等。

与传统仪器一样,它同样划分为数据采集、数据分析处理、显示结果三大功能模块。虚拟仪器以透明方式把计算机运算资源和仪器硬件的测试能力相结合,实现仪器的功能运作。

5.5 商品化的电子鼻产品

电子鼻是目前世界上的热门研究课题。欧洲有 17 家从事电子鼻开发研究的机构,美国和加拿大有 9 家,世界上电子鼻商业产品的供应商已达到 18 家。代表性电子鼻产品如法国 Alpha-MOS 的桌面型 FOX、美国加利福尼亚 Cyranosciences 公司的 Cyranose 等,Cyranose320 是由 32 个传感器组成的单元。部分厂家及其产品特点见表 5.4。

表 5.4 部分电子鼻生产厂家及产品特点

厂家	国家	传感器		模式识别技术	价格(万美元)
		类型	数量		
Airsense Analysis GmbH	德	MOS	10	ANN, DC, PCA, SPR	2～4.3
Alpha MOS Multi Organoleptics System	法	CP, MOS, QCM, SAW	6～24	ANN, DFA, PCA	2～10
Osmetech	英	CP	32	ANN	2～7.5
Bloodhound Sensors Ltd.	英	CP	14	ANN, CA, PCA	—



（续 表）

厂家	国家	传感器		模式识别技术	价格（万美元）
		类型	数量		
Cyrano Science Inc.	美	CP	32	PCA	0.5
EEV Ltd.	英	CP，MOS，QCM，SAW	8～28	ANN，DFA，PCA，专利算法	—
Electronic Sonsor Technology Inc.	美	GC 柱，SAW	1	SPR	1.95～2.5
Hewlett-Packard Co.	美	四极质谱	—	标准化学	7.99
HKRSensor System GmbH	德	QCM	6	ANN，CA，DFA，PCA	—
Lennartz Electronic GmbH	德	MOS，QCM	16～40	ANN，CA，PCR	5.5
RSTRostock Raumfahrt and Umweltschatz GmbH	德	MOS，QCM，SAW	6～10	ANN，PCA	5
Nordic Sensor Technologies AB	瑞典	IR，MOS，MOS-FET，QCM	22	ANN，PCA	4～6
Sawteck Inc.	美	SAW	2	专利算法	0.5

电子鼻目前已经在食品与酿造控制、环境监测、医学诊断和公共安全领域引起了广泛重视。

图 5.28 中分别是美、德、法三国研制的已经商品化的电子鼻产品，型号分别为 Cyranose320、PEN3、FOX4000。它们主要应用在酒类、烟草、茶叶、鱼肉等食品行业，用于产品的质量分级和新鲜度检测。



(a) Cyranose320



(b) PEN3



(c) FOX4000

图 5.28 国内外开发成功地应用于烟酒等产品检测的电子鼻

得益于 MIMS 技术的发展,美国研制的 Cyranose320 实现了手持式的便携化。它由 32 个传感器组成,能嗅出稻米的种类和产地,其功能较为单一,但也可根据具体需要在计算机上训练其相应功能。因而,在保持灵敏度的前提下,研制满足多行业需求、体积小的便携式电子鼻是电子鼻广泛应用的关键。

PEN3-meteo 恶臭自动监测站是由德国 Airsense 开发的一种专门对恶臭污染进行监测的系统,是目前唯一能直接检测出恶臭强度的仪器。能够全天 24 小时对特定区域进行监测,当恶臭污染超标后,会自动报警,并将信息以短信的形式发到设定的手机上。PEN3-meteo 的核心部件是 PEN3 型电子鼻,它的工作机理是通过气体的指纹模板信息,利用软件计算出恶臭气体的恶臭强度,计算的标准是欧盟颁布的 EN13725 号标准。PEN3-meteo 是一个全自动的监测系统,自动进行(预先设定好程序)数据的保存、处理、计算,同时 PEN3-meteo 还具有风速和风向检测装置,通过风向和风速来判断恶臭的来源和扩散范围及趋势。PEN3-meteo 数据传输采用无限 WIFI 技术,可实现数据的远程传输,也可通过网络来进行远程控制。PEN3-meteo 恶臭自动监测站由三部分组成:

(1) PEN3 电子鼻:德国 Airsense 开发的气味分析仪器含有 10 个 MOS 金属氧化物传感器,是国际上最早的商业化电子鼻,由传感器阵列、气路控制系统和分析软件三部分组成。通过传感器阵列得到气味的指纹信号,利用 PCA 主成分分析、PLS 偏最小二乘法、马氏距离、欧氏距离等算法对气味进行分辨并检测。本身可以单独进行各种分析,对一种气味分析后,可以建立指纹特征图库,从而分辨不同地点或厂家排放的恶臭气味。

(2) DCR 计算机:用来记录检测数据,安装操作软件,与仪器进行无线通讯,连接 WIFI,采用 Mini-ITX 主板,主板供电,HD 40 GB, 512 Mb RAM, Win XP 系统, WIFI 模块。具有扩展 GSM-GPR-GPRS 功能,当恶臭污染超标后,可自动向已设置好的手机发动短信。

(3) 自动气象站:风速和风向检测器和传感器,信号能直接传送到电脑。这些信息可以帮助分析人员判断恶臭的来源和变化趋势。

我们设计的电子鼻物联网在单机工作机制上和市面上大部分产品相似,但在网络工作模式方面具有特有的结构和特色,主要体现在基于 WIFI 的电子鼻互联互通以及基于云计算概念的电子鼻训练和识别中的分布式计算和知识库的更新,具有广泛的行业适用性。

目前,在毒品和爆炸物检测领域,国内尚无此类产品商业化大规模生产,而国内社会公共领域的安全越来越引起政府重视,因而电子鼻物联网在毒品、毒气和爆炸物检测领域具有广阔的应用前景。

6 基于 X 射线技术的毒品探测技术与设备

6.1 概述

X 射线技术在安检中得到广泛的应用，尤其是探测可能隐藏在行李、货物、车辆或是人体内的威胁物和爆炸物。X 射线已经成为重要口岸、重要场所和大型活动安检的标准配置。爆炸物中的炸药与毒品在某种意义上具有较多的相似性，大多属于有机物，包装、形态等相似，因此 X 射线技术不仅能用于探测爆炸物，也能用于毒品的探测[16]。X 射线技术已经成为打击毒品贩运环节的重要技术支撑手段。本章所阐述的 X 射线技术不是单一为毒品探测而设计的，多数同时适用于爆炸物和毒品探测。

本章对各种 X 射线技术在毒品查缉中的原理作了介绍，对技术的优缺点作了分析，对相关产品作了介绍。由于难用一种标准来划分这些技术和设备，因此在本章，便携式和集装箱检查这两种较为特殊的设备单独成节。

6.1.1 基本原理

X 射线物品探测设备基于 X 射线和物质的相互作用，主要有三种方式：光电效应、康普顿效应和电子对效应。若 X 射线的能量较低，电子对效应可以忽略。从宏观作用结果看，入射 X 射线的一部分穿透物体，强度被衰减；同时有一部分光线改变传播方向，即发生了散射。厚度为 t 的物体对一束经过准直的 X 光的衰减遵循指数规律：

$$I = I_0 e^{-\mu t} \tag{6-1}$$

式中：I 代表透射光的强度；I_0 代表入射光的强度；μ 为线性吸收系数，表示单位厚度的物体对 X 射线的衰减能力，该系数与物质的性质有关。

光电效应是指 X 光子将全部能量传递给物质的原子中某个束缚电子，并使之脱离原子，而光子本身消失的过程。光电效应的反应截面可以由下面的公式近似表达：

$$\sigma_{\mathrm{pe}} \approx 10\,\frac{Z^{4.5}}{E^{3}} \tag{6-2}$$

式中：Z 代表物质原子的原子序数；E 代表光子能量。公式表明，当 X 射线的能量增加时发生光电效应的几率就会减小；当入射 X 光的能量一定时，原子序数较大的物质与光子更易发生光电效应。

康普顿效应（又称康普顿散射）是指 X 光子与原子的核外电子发生非弹性碰撞的过程。在这一过程中，入射光子的一部分能量转移给电子，使得它脱离原子成为反冲电子，光子本身的运动方向和能量发生变化，如图 6.1 所示。

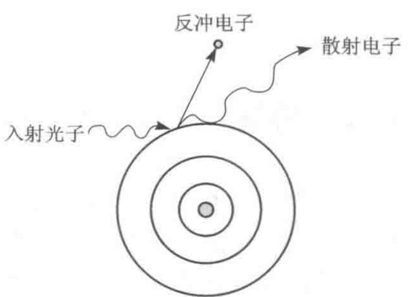


图 6.1　康普顿效应的示意图

根据能量和动量守恒关系，康普顿散射中散射光子能量 E_c、入射光子能量 E_0 和散射角 θ 之间的关系表达式表示如下：

$$E_c = \frac{E_0}{1 + \dfrac{E_0}{mc^2}(1-\cos\theta)} \tag{6-3}$$

式(6-3)表明散射角为 180°时光子的能量最小。入射光子与核外电子发生康普顿散射的几率与散射角之间存在关系，由康普顿散射的微分截面描述：

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\theta)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{r_e^2}{2\left[1+\alpha(1-\cos\theta)\right]^2}\left[1+\cos^2\theta + \frac{\alpha^2\,(1-\cos\theta)^2}{1+\alpha(1-\cos\theta)}\right] \tag{6-4}$$

式(6-4)称为 Klein-Nishina 公式，其中 $\alpha = h\nu/m_0c^2$，与入射光子的能量有关；r_e 是经典电子半径。$\mathrm{d}\Omega$ 是在散射角 θ 方向的微分立体角，$\mathrm{d}\sigma(\theta)$ 是光子散射到 $\mathrm{d}\Omega$ 内的概率。

对于一个原子而言，光子与所有核外电子发生康普顿散射概率的总和就是总的康普顿散射截面。在一般毒品探测设备使用的较低能区内，X 光子与物质原子发生康普顿散射可用近似公式表示为：

$$\sigma_{\mathrm{cs}} \approx 0.665Z \tag{6-5}$$

式(6-5)表明，在目前考虑到能量范围内康普顿效应出现的概率与物质的原子序数成正比，而与入射光的能量关系不密切。如图 6.2 所示，在 120°～180°角度的范围内，1 MeV 和 100 keV 的电子康普顿散射能量相差很小，入射光子的能量越低，越易发生背向康普顿散射。



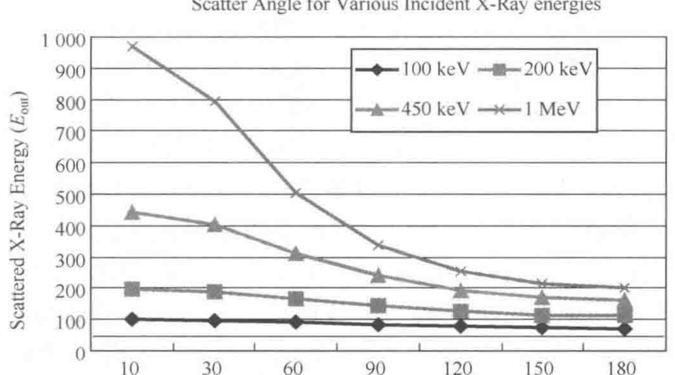


图 6.2　不同能量 X 射线散射能量与入射角度的关系

6.1.2　X 射线毒品探测基本原理

X 射线毒品探测设备，无论是双能量设备，还是 CT 设备，都是利用 X 射线和毒品相互作用时产生的光电吸收、相干散射和非相干散射效应，获得被检物有效原子序数和密度或晶格常数信息的[17]。利用双能探测只能获得毒品有效原子序数的信息。根据原子序数，设备可以分辨有机物和无机物。通过 X 射线康普顿散射或断层扫描，得到被检物密度信息，可以作为识别毒品的第二重要判据，并与有效原子序数一起构成 Z_{eff}-ρ 两维识别平面，如图 6.3 所示。

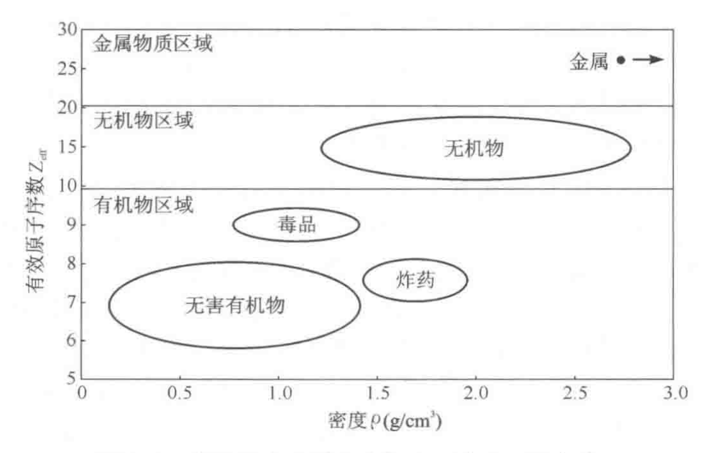


图 6.3　常见无害物质和违禁物质的 Z_{eff} 和密度 ρ

实际上，毒品、炸药和大量生活中常用的无害有机物的有效原子序数是非常相近的，根据有效原子序数及密度就能确定物质的类型。如果把我们经常遇到的物质放入原子序数-密度的二维坐标平面上，就可以从有机物中识别出炸药、毒品等危险品。这将大大提高设备的探测精度，降低误报率，减少漏报率。

目前，利用检测物质原子序数和密度信息探测炸药的设备有双能量X射线自动炸药探测设备和CT机。由于CT设备可以同时得到被检物的原子序数和密度两个信息，可以非常准确地探测出隐藏在行李物品中的毒品。而双能量X射线自动毒品探测设备，尽管可以得到物质的原子序数的信息，但由于X射线图像是被检物的投影图像，系统不可能根据X射线图像的灰度去推算密度信息，只能根据物质的原子序数进行判识，这就会引起系统的探测误差。有些双能X射线设备又采集了被检物的X射线散射信号，得到物质的密度信息，从而改善了系统的探测率和误报率以及探测片状炸药的能力。

6.1.3 X射线检查设备分类

X射线检查设备根据使用的X射线能量谱可分为单能和双能的X射线检查设备。其中，双能X射线检查设备又分为传统双能量X射线探测设备、具有TIP功能的TRX设备和AT(先进)技术的X射线探测设备。若按射线源射束的出射方向，可分为侧照、底照和顶照式的X射线设备。根据使用射线源的投影方式，可分为单视角、双视角和多视角X射线设备。按成像原理可分为点扫描、线扫描、CT以及便携式X射线设备，其中X射线CT设备又具有单能CT和双能CT两类[18]。按X射线的利用原理，可分为背散射式、双能透射式、衍射式设备。按设备的用途可分为手提(小件物品)行李检查设备、托运行李检查设备、货物以及集装箱检查设备、人体扫描检查设备[19]。根据工作方式不同，集装箱检查设备又可分为固定式和移动式的检查设备。按使用的放射源不同又可分为X射线(450keV)、X射线加速器和同位素放射源的集装箱检查设备。

传统的X射线检查设备都是获取被检物质的透射图像。由于多种物质的重叠，准确地从不同类物质中探测到混杂其中的毒品，尤其是从有机物中检测出毒品是一件非常困难的事情。另外，利用传统的双能系统探测薄片形、无规则的毒品也是不容易的，射线穿过薄片形物质后的信息作为整个图像的背景信息而不易被识别出来。对比传统的检查设备，利用散射X射线的设备则具有独特的优越性。

X射线CT设备是唯一通过美国TSA(FAA)认证测试的X射线炸药自动探测设备，探测率高达98%，被广泛用于后级的行李检查，其可准确识别被前级判定为可疑的行李。另外，该设备也可用于毒品探测。不同于传统医学上使用的CT设备，该设备的通道大，检查速度快，不仅能显示整个被检物的透射图像，还可显示



断层二维图像以及三维图像。

6.2 单能X射线透视技术

6.2.1 传统的单能X射线透视技术

1) 基本原理

单能量穿透技术是使用典型的扇形X射线束作为射线源，通过线性阵列探测器测量穿透扫描物体的X射线辐射量。在某一时刻，扇形X射线束仅穿过被检行李包裹的一个横截面，同时线性阵列探测器将该截面内所包含的X射线能量值记录下来。随着物体向前运动，将连续扫描被检行李包裹的每一个横截面，并记录该行李包裹所有截面吸收过的X射线能量值，从而得到从X射线源到探测器方向整个行李包裹完整的高分辨率的二维投影图像。

探测环境质量大或横截面积大使得整个探测环境的信号强，而与整个探测环境的信号相比，毒品的信号相当弱。因此使用这种方法不易检测到隐藏在其他具有很大有效原子序数的物品后面的违禁品。由于这种技术固有的限制，目前单一使用该技术的产品已经很少，基于这个原理的多视角探测设备正成为市场的主流。

2) 设备

GJ-XS5030A 型单能量X射线安检设备是最新型的行包危险品检查设备，如图6.4所示。设备以计算机控制和图像处理为核心，探测器分辨率更高，图像更清晰、鲜明，便于对被检物品直观识别。设备便携式设计，占地面积少，移动和运输方便，通道距地面距离适当，便于检查小型箱包、手提箱、拎包、包裹、邮件等物品，适用于政府机关、大使馆、机场、博览中心、会议中心、旅游景点、体育文化场所、邮局、酒店、商场、学校等场所。



图6.4 GJ-XS5030A 型单能量X射线安检设备

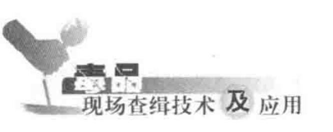
CJ-XS5030A 型单能量X射线安检设备主要参数如下：

(1) 通道尺寸：500 mm(宽)×300 mm(高)。

(2) 传送带速率：0.2 m/s。

(3) 传送带最大负荷：25 kg。

(4) 单次检查剂量：2.0 μGy，符合 ASA/ISO1600 标准胶卷安全。



(5) 分辨力:0.078 7 mm 金属丝(典型值 0.1 mm 金属线)。

(6) 穿透力:最大 8 mm 钢板。

(7) 泄漏剂量:0.2μSv /h(外壳 5 cm 处)。

(8) X 射线传感器:L 形光电二极管阵列探测器。

(9) 图像灰度级:65 356。

6.2.2 多视角 X 射线探测设备

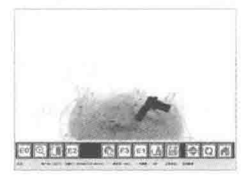
多视角是指 X 射线束从多个方位和角度穿过被检物,得到不同投影角度的 X 射线图像。操作员通过多个不同投影角度观察被检物图像,分辨出行李内部重叠的物体,从而准确地从复杂背景物体中识别炸药和其他危险物或违禁物。常用的多视角设备分为双视角、三视角、多视角以及 3DX 设备等。

1) 双视角 X 射线探测设备

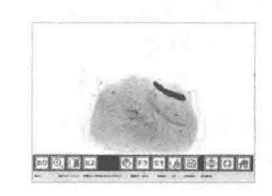
双视角 X 射线探测设备使用了两个射线源和两套能量探测器,射线从水平和垂直两个方向穿过被检物,设备显示了同一个被检物的水平和垂直两个方向的投影图像,操作人员可以更容易从重叠的物体中识别出可疑物。图 6.5 给出了设备及水平和垂直 X 射线图像。



(a) FISCAN CMEX DB6550双视角X射线探测设备



(b) 水平图像



(c) 垂直图像

图 6.5 双视角 X 射线探测设备及水平和垂直 X 射线图像

2) 三视角 X 射线探测设备

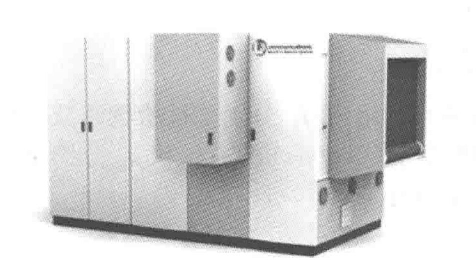
设备使用三个 X 射线源和三套能量探测器,从三个方位和角度对被检物进行照射。设备采用断层成像三维分析技术,对行李内的物体进行三维重组,提取物体的二维截面图像,这样设备就可以测量行李内物体的数量、估算物体的有效原子序数和密度等物理特征量。根据有效原子序数和密度确定物质的种类,从而识别出可疑物,这种设备改进了炸药探测率,降低了误报率。射线源和探测器相对位置图以及设备如图 6.6。

3) 多视角 X 射线探测设备

典型的多视角 X 射线探测设备是 Smith Heimann 公司生产的 EDtS 系统,该







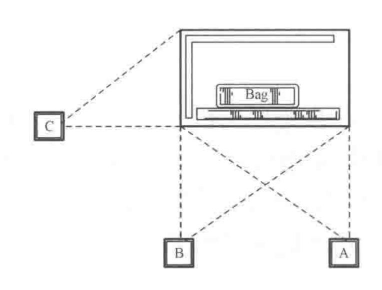


图 6.6 射线源和探测器相对位置



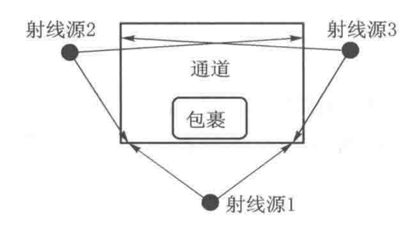


图 6.7 多视角射线源和探测器相对位置

设备使用三个位置互补的射线源从5个不同角度产生X射线束，从而提供了5个不同角度的透射图像信息。图6.7所示为射线源和探测器相对位置图以及设备。该设备使用所谓静态断层成像算法，能够计算出被检物组成物质的有效原子序数和密度值，并根据原子序数和密度建立物质识别平面。这种设备比传统的只能得到有效原子序数信息设备的炸药探测率和探测精度都要高。

6.3 双能X射线透视成像

6.3.1 双能X射线检查设备探测原理

双能量X射线探测设备主要是利用了光电和康普顿效应，利用设备测量穿过被检物品而被衰减的X射线的强度，并由X射线传感器将X射线信号转换成可处理的电信号，从而得到被检物的X射线透射投影图像。

双能量设备是通过被检物品对高能X射线和低能X射线的衰减不同来识别不同的材料，通常用高能X射线衰减与低能X射线衰减的比值来区分被检物的组成材料。双能量设备通过能量探测器分别测量被检物品对高能和低能X射线的衰减值，并计算出比值，通常用K表示。在理想双能量下下式成立：

$$I_H = I_{H0} e^{-\mu_H \rho t} \tag{6-6}$$

$$I_L = I_{L0} e^{-\mu_L \rho t} \tag{6-7}$$

式中：t 是被检物的厚度，单位是 cm；ρ 是密度；I_H 和 I_L 分别是被检物衰减后的高能和低能射线强度，I_{H0} 和 I_{L0} 是射线初始强度，单位是 keV；μ_H 和 μ_L 分别是被检物的高能和低能质量衰减系数，单位是 $cm^2 \cdot g^{-1}$。

对上述两式取对数，得到：

$$\ln \frac{I_H}{I_{H0}} = \ln e^{-\mu_H \rho t} \tag{6-8}$$

$$\ln \frac{I_L}{I_{L0}} = \ln e^{-\mu_L \rho t} \tag{6-9}$$

从上述公式可知，穿过某种物质的 X 射线强度的衰减和物质的原子序数、密度、厚度以及 X 射线能量分布有关，同种物质对不同能量的 X 射线的衰减系数也不同。

$$K = \frac{\ln \frac{I_L}{I_{L0}}}{\ln \frac{I_H}{I_{H0}}} = \frac{-\mu_L \rho t}{-\mu_H \rho t} = \frac{\mu_L}{\mu_H} = \frac{aZ^{n-1} + b}{cZ^{m-1} + d} \tag{6-10}$$

式中：a, b, c, d, n, m 都是与能量有关的常数，所以一个 K 值对应一个 Z 值。

对理想双能量，其 K 值是反映物质等效 Z 的特征量。对于包含常用有机物和无机物等的常用材料，Z 值与 K 值是单调变化的，Z 值的不同可反映物质衰减特性 K 值的不同。通常，被测物质由多种元素组成，用有效原子序数可获取混合物和化合物的原子序数，计算公式如下：

$$Z_{eff} = \left(\sum_{i=1}^{M} a_i z_i^{3.5} \Big/ \sum_{i=1}^{M} a_i \right)^{\frac{1}{3.5}} \tag{6-11}$$

材料识别精度用分辨有效原子序数的精度来衡量。比值与物质的原子序数 Z_{eff} 有着密切关系，原子序数大的元素的低能对高能衰减截面的比值远大于低原子序数元素的衰减截面的比值，K 值是与被检客体密度 ρ 和厚度 t 无关的量。能量型的 X 射线毒品探测设备就是通过检测被检物质在两个能级的衰减截面的比值而获得物质组成元素原子序数的信息，从而把有机物从无机物中区分出来。

6.3.2 双能 X 射线检查设备

根据功能和性能指标的不同，双能 X 射线检查设备可分为传统双能 X 射线设备、TRX 设备和 AT 技术设备。双能量行李检查设备通常被作为机场的第一级检查设备。



双能X射线探测设备以计算机为平台，集成了计算机图像处理、存储和显示技术等诸多优点，为用户提供高质量的图像和多功能的服务。例如具有超级图像增强、危险品图像自动插入、多种组合控制、数据报告的浏览和打印输出、图像存储和图像转储、图像回拉、操作员培训、网络接口、系统自诊断等功能。

设备使用折弯型高效半导体探测器，可对被检物无死角地进行检查。该设备不仅提供被检物的X射线透视图，还可提供被检物质化学组成的有关信息，并对不同物质赋予不同的颜色，可自动提示行李中某些过厚穿不透或者密度较大的物品或区域。通过设备的输送带系统，被检物可以快速地通过X射线检测区域，从而提高检查效率。由于设备采用线扫描或点扫描的工作原理，单次检查和泄漏射线的剂量较低，一般不需要再加特殊防护。

1）传统双能量X射线检查设备

传统双能量X射线检查设备采用层叠型能量探测器，射线源的工作高压一般为140keV。射线穿过被检物后首先到达低能探测器，低能X射线被低能探测器吸收而衰减。在低能和高能探测器之间有一个低能滤波器，穿过低能探测器和低能滤波器的高能射线可被高能探测器吸收。探测器一般采用半导体探测器，将强度变化的X射线信号转换成可处理的电信号，专用处理电路把每一像素的模拟信号转换为数字信号，并对每个像素进行偏移和增益校正。然后将校正的信号送到计算机进行存储和多种图像处理，并显示彩色的能量型X射线图像。此类型的双能量设备利用低能和高能探测器响应不同能量谱的X射线，得到被检物的低能和高能信息。典型顶照式X射线检查设备的实物图以及工作原理示意图如图6.8所示。

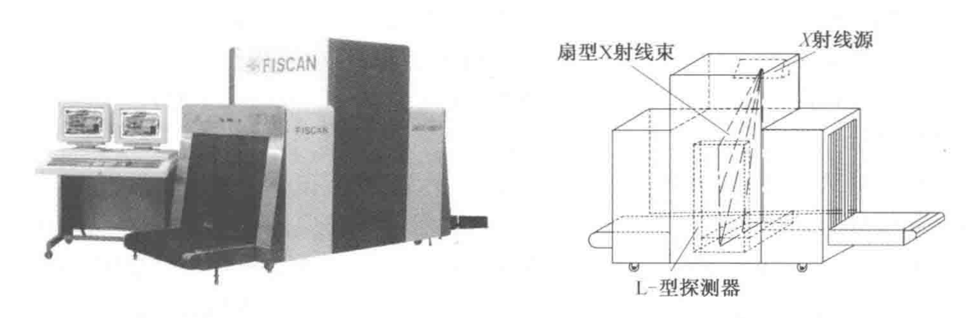


图6.8 典型顶照式X射线检查设备的实物图及工作原理示意图

2）AT技术的双能量X射线探测设备

AT技术的双能量X射线检查设备通常使用2个X射线源和2套独立的探测器。一般情况下，低能X射线源的工作电压为75 keV，高能X射线源的工作电压为150 keV。滤波器可很好地分离出低、高能射线。利用低能探测器吸收低能源发

出的低能X射线,得到被检物的低能信息;利用高能探测器吸收高能源的高能射线,得到被检物的高能信息,然后计算出被检物组成物质的有效原子序数信息。这种设备使用的低、高能X射线能谱具有很好的分离性,因而探测物质的有效原子序数精度高,设备的炸药探测率高于传统的双能量设备。这种设备的探测率和误报率要进行测试和认证,如公安部一所生产的FISCAN EDS 10080设备于2002年通过了TSA/FAA有关AT技术设备的检测,设备的实物图和工作示意图如图6.9。

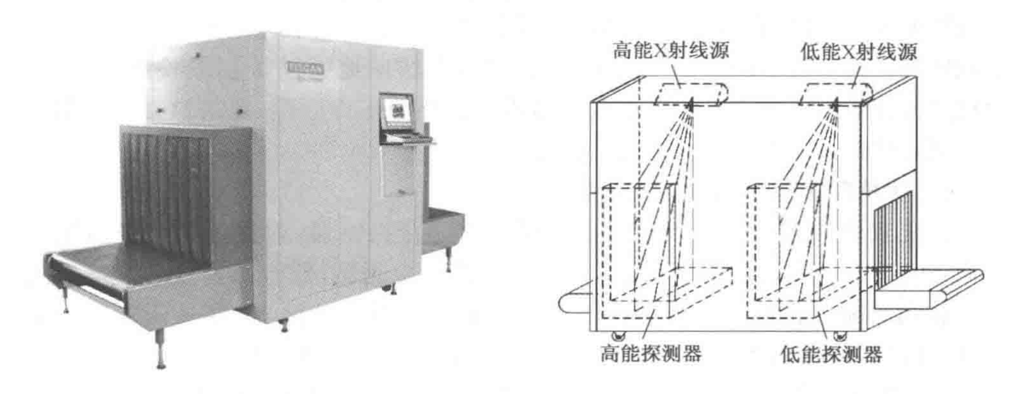


图6.9 FISCAN EDS 10080实物图和工作示意图

3) 双能X射线检查设备的性能评定

双能X射线检查设备通过检查下列指标来评定一个设备性能的好与差,《微剂量X射线安全检查设备 第1部分:通用技术要求》(GB 15208.1—2005)规定了设备达到国标要求的最低指标。用户可以根据使用的实际情况对设备提出更高的要求。用户可以参考下面指标来衡量双能X射线检查设备的性能。

(1) 线分辨力:设备能分辨单根实芯铜线的能力,一般用线的标称直径(mm)或对应线号(AWG)表示。设备应能分辨标称直径为0.202 mm(AWG32)的单根实芯铜线。

(2) 穿透分辨力:设备分辨规定厚度合金铝阶梯下单根实芯铜线的能力,一般用线的标称直径(mm)或对应线号(AWG)表示。设备应能分辨厚度为9.5 mm、15.9 mm和22.2 mm铝阶梯下标称直径为0.511 mm(AWG24)的单根实芯铜线。

(3) 空间分辨力:设备分辨金属线对的能力,一般用线的标称直径(mm)表示。设备应能分辨直径为2.0 mm的线对。

(4) 穿透力:设备穿透被检物品的能力,一般用钢板的厚度(mm)表示。设备的穿透力和X射线源的工作高压有关,高压越高,穿透能力就越强。

(5) 灰度分辨:设备分辨同种材料、不同厚度被检物品的能力。一般用合金铝阶梯的阶梯数表示。设备应能分辨厚度为1～60 mm、厚度差不小于1 mm的铝



阶梯。

（6）有机物分辨：设备分辨有机物的能力，一般用可分辨有机物阶梯的厚度表示。设备应能分辨厚度为 1～120 mm 的聚甲基丙烯酸甲酯，并赋予不同饱和度的橙色。

（7）混合物分辨：设备分辨混合物的能力，一般用可分辨铝阶梯的厚度表示。设备应能分辨厚度为 1～60 mm 的铝，并赋予不同饱和度的绿色。

（8）无机物分辨：设备分辨无机物的能力，一般用可分辨钢阶梯的厚度表示。设备应能分辨厚度为 0.2～14 mm 的钢，并赋予不同饱和度的蓝色。

（9）材料分辨：设备分辨具有相同 X 射线衰减能力、不同等效原子序数物质的能力。

设备应能分辨具有相同 X 射线衰减能力、不同等效原子序数的三种材料样本，并赋予 PVC 板绿色，赋予模拟物板和尼龙 6 板橙色。

（10）有效材料分辨：设备分辨规定厚度钢阶梯下具有不同等效原子序数物质的能力。设备应能分辨 1.5 mm、2.0 mm 和 2.5 mm 三种厚度钢板后面的、具有相同 X 射线衰减能力、不同等效原子序数的三种材料样本，并分别赋予绿色和蓝色。

（11）通过率：设备在 1 h 内能检查长度为 1 m 的被检物品的数量。对不同用途的设备，通过率会有不同的要求。

（12）单次检查剂量：被检物品接受一次检查所吸收的 X 射线剂量，单次检查剂量单位为 Gy，1 Gy＝1 J/kg。设备的单次检查剂量应小于 2 μGy。

（13）泄漏射线剂量率：单位时间内穿过辐射屏蔽防护，泄漏到设备外部的电离辐射强度，单位为 μGy/h。在距设备外表面 5 cm 的任意处（包括设备的入口、出口处），X 射线泄漏剂量率应小于 2.5 μGy/h。

（14）设备噪声：在距设备外表面 1 m 的任意处，设备噪声应不大于 65 dB（A）。

（15）设备探测率：设备能够有效检测出某种指定毒品的概率，定义为设备的探测率，常用 $P(d)$ 来表示。

$$P(d) = \frac{P_a}{P_t} \times 100\%$$

式中：P_a 为报警的行李图像数；P_t 为总检测行李图像数。

（16）误报率：设备对无害行李产生报警的概率，定义为设备的误报率，常用 $P(fa)$ 来表示：

$$P(fa) = \frac{F_a}{P_t} \times 100\%$$

式中：F_a 为错误报警图像数；P_t 为检测行李图像的总数。

(17) 双能透射小型移动 X 射线检查车：通常用于机场专机或零担货物的检查，重要部门或公共聚会活动场所的毒品探测等。

X 射线检查车又称为车载 X 射线检查设备，由载车和通道式车载能量型 X 射线检查设备组成。其中，载车通常由中小型卡车底盘或面包车改装而成，为了方便被检物的放置，X 射线检查设备的输送带系统的高度应较低，因而这种设备一般为顶照或侧照式。实施检查时，被检物进入检测通道，X 射线扫描被检物，然后被传送至出口，完成一次扫描。操作人员根据设备显示器上的 X 射线图像进行判读和分析。有些设备会对危险物自动报警，操作人员随即对可疑被检物开包检查。典型的检查车如图 6.10 所示。





图 6.10　RAPISCAN 公司检查车和国产检查车

4) 3DX 射线探测设备

图 6.11 是在双能 X 射线检查设备基础上进行功能改进的设备。专用平台可以使被检物品在射线检测区域内转动，可以随时调整不同的视角扫描被检物，设备显示有立体感的被检物品的 X 射线透射图像，设备的穿透力强，图像清晰度好。

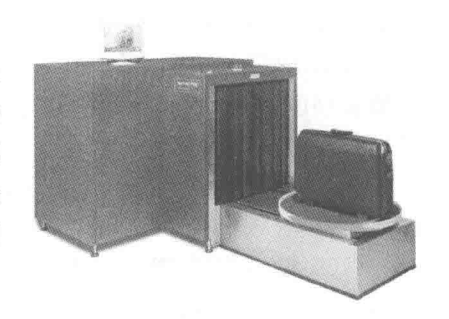


图 6.11　HI-SCAN11080-3D 设备

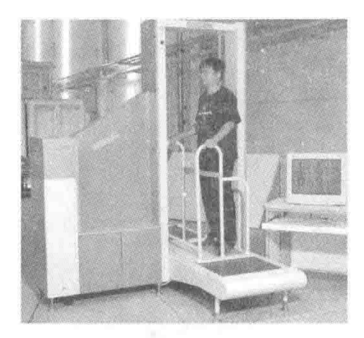
5) 双能能量型 X 射线人体检查设备

双能能量型 X 射线人体检查设备采用了传统的线扫描、双能 X 射线探测技术。为了增强设备的穿透力和分辨力，一般使用 160 keV 的 X 射线源和小像素阵列探测器。借助设备的移动平台，被检人员通过设备的检测区，设备也就完成一次对被检人员的扫描检查。利用 X 射线对人体不同部位呈现出的衰减系数不同，体外、体内物体边缘的特殊轮廓特性，以确定体内外是否藏有危险品、毒品或违禁品。通过计算机技术建立体内外携带危险品和违禁品数据库，并对人体透射图像进行特殊的图

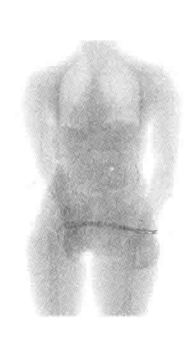


像处理，从而有效地突出了爆炸物、毒品及其他违禁品的显示，使操作人员能够更好地辨别体内外携带的危险品和违禁品。

X射线检查设备和毫米波成像设备能生成并清晰地显示出被检查人身体形状的图像，因此检查过程或多或少会暴露个人隐私，目前采用图像处理技术遮盖隐私部位或同性别的检查人员判读图像等方法来解决。这类设备的检查速度虽比安全门慢，需要数秒钟，但成像直观，适用于对人体携带危险品和违禁品的检查。设备以及人体透射X射线图像如图6.12所示。



(a) FISCAN 人体检查设备



(b) 透射图像



(c) COMPASS人体检查设备

图6.12 X射线透射人体检查设备及图像

6.4 X射线背散射成像

X射线背散射技术在物品检查方面已经有了比较成功的应用实践[20]。由于相关技术的研发比较早，针对物品检查的X射线背散射毒品探测设备在国外已经有了较长时间的成功应用。国内也有实际应用的案例，比如在国内的一些重点部位以及2008年北京奥运会期间的部分安检场所，已经采用了AS&E公司的小型物品检查设备。公安部第三研究所近年来成功开发了应用于行李和人员检测的背散射成像设备，国内几个主要的毒品探测设备提供单位也研发了类似的物品毒品探测设备。

总的来说，就实际的应用结合我们研发实践看，X射线背散射技术具有检查剂量小的优点，具备透视技术所不能实现的一些功能，用于安检工作能显著提高安全防范水平。X射线背散射技术也有其局限的一面，主要体现在用于物品安检时背散射图像的分辨率难以超越透视检查的图像，再就是背散射检查的工作方式决定了物品检查的穿透深度有限。对于后一点，背散射安检系统可以采用双面检查的工作方式，这样不但能够克服穿透深度不足的问题，也能够清楚观察物体之间由于遮挡可能造成的检查死角，充分发挥背散射技术在发现危险毒品方面的优势。在

一些小型物品检查系统中，比如手提行李的检查系统，背散射与透视相结合的检查方式应当是今后的一个发展方向，未来主要的工作是如何解决系统图像融合问题，以符合目前安检的工作流程。

作为一种新的安检手段，X射线背散射技术还需要经过一个过程才能为普通公众所接受。从日益重视的公共安全的角度来看，这是一种前景非常好的技术，需要业内同仁共同推进这一新技术的研发、科普宣传和推广应用。

6.4.1 X射线背散射成像原理

背散射技术的物理基础是X射线与物质相互作用的康普顿散射。X射线的背向散射技术的实现如图6.13所示。在射线源的同侧放置接收器，接收向后传播的光子。通过分析散射光线的性质，有助于判断物体的组分及密度等性质。而传统的透视检查技术没有利用这部分光线所反映出来的物质信息。

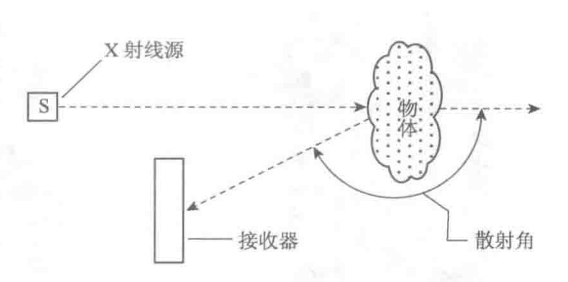


图6.13 康普顿散射探测原理

如果背散射接收器能够对进入接收器的光子数目进行记录，这就构成了一个最为简单的背散射检查系统。公安部第三研究所研制的伽玛违禁品探测仪就是这样的典型应用。该设备能探知被检查物的密度和组分的变化，从而能准确地发现伪装起来的车辆夹层等，仪器小巧便携，在禁毒一线发挥了很大的作用。

背散射技术最为重要的是开发用于安检的成像检查装置。因为成像检查比较直观，利于安检人员的操作。成像检查系统可以有扫描成像和非扫描成像两种实现途径，如图6.14所示。

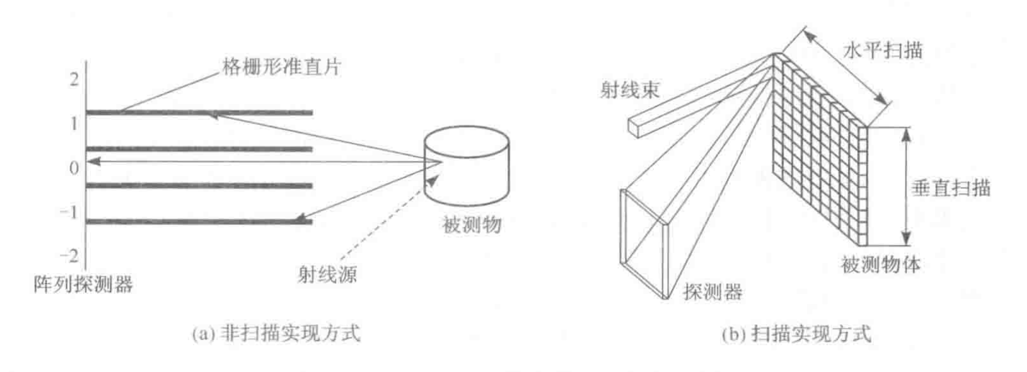


图6.14 背散射成像系统的实现示意图



图 6.15(a)是非扫描方式的背散射成像系统实现的示意图。系统采用较宽的扇面射线照射物体，性质相同的若干个接收器布置在射线源的同侧，构成探测器线性阵列。每个探测器前端都安装准直器，以保证只对物体特定位置的散射光线灵敏。这样一次照射就能接收到物体的一个带状部分的散射信息。同时赋予物体与照射线方向垂直的运动，就能对物体进行完整的成像。图 6.15(b)所示的扫描成像方式与前者不同，该系统使用水平方向上经过准直的极细的射线束的往复扫描代替扇面 X 光，每一点的散射光由大面积的接收器接收。同样结合在垂直方向上的物体运动，物体上的每一点的性质被记录下来用来成像。

比较可以发现这两种方式各有其特点。非扫描成像方式的系统不需要复杂的机械结构，实现起来相对简单，但是受射线源的强度、准直器尺寸和探测器灵敏度的限制，系统的分辨率很难做得很高，通常为一些大型物体的检查设备所采用。扫描成像方式必须设计一套精密的扫描结构，但是系统的分辨率可以相对做得较高，可以用来开发针对较小尺寸物品的检查系统，如行李包裹的检查。

虽然成像应用是背散射技术的一个重要的方面，但是图像的显示并不是必需的。在有些系统中，虽然也接收背向散射信号，但是只作为分析透视图像的一个附加信息。这种方式也是背散射技术的一种实现，原理上与前面几种实现没有本质不同。

6.4.2 X 射线背散射成像技术的特点

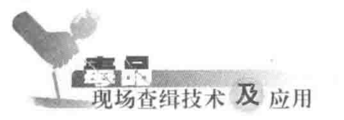
X 射线背散射技术，特别是成像检查技术，在实际应用中具有许多独特的优势，这里主要介绍两点。

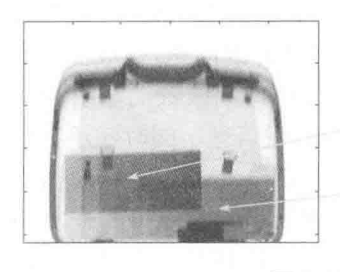
1）背散射技术用于毒品探测更容易发现一些危险物品

造成 X 射线衰减的主要是光电效应和康普顿效应共同作用的结果。透视图像是对 X 射线传播路径上物质的平均质量衰减系数的反映，这其中质量衰减系数较大的物质（主要是金属）贡献了主要的部分。在物品探测中重点关注的毒品等危险品属于较低原子序数的有机物质，这些物体可能会由于其他物体的遮挡而不能明显在透视图像上反映出来。背散射图像的成像依据是康普顿效应，那些康普顿散射截面较大的物质可以强烈地在背散射图像中反映出来，而这些物质往往包含了物品探测中非常关注的毒品等危险品。图 6.15 和图 6.16 对比了两种不同成像技术的这一特点。在图 6.15 中，位于左边透视图像中的模拟爆炸物的塑料阶梯由于被铝质的阶梯遮挡而显示得不够明显，但是它在位于右方的背散射图像中被突出显示了出来。因此，X 射线背散射技术在安检应用中有其独特的优势。

2）背散射技术在应用上有其方便性

背散射成像系统的射线发射和接收布置在被检查物体的同侧，给实际应用带





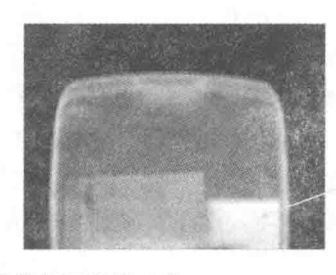


图 6.15　透视图像与背散射图像的对比

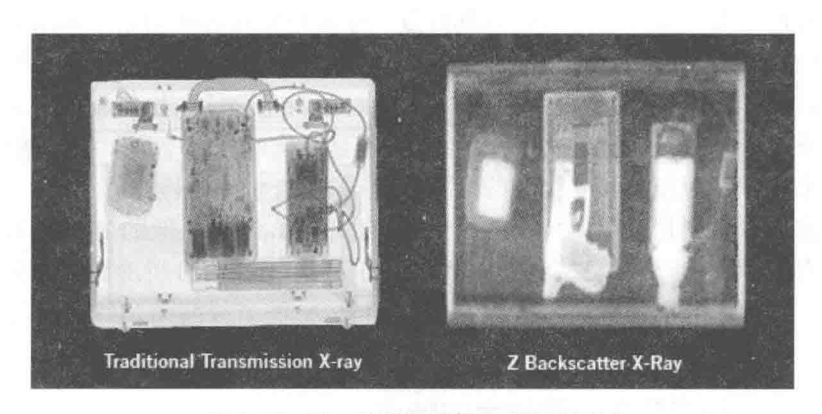


图 6.16　同一物品的透视与背散射图像

来了很多方便。例如在一些应用场合中，只需要对物体浅层部分进行探查，或者根本不可能做透视检查(如埋在地底下的管道、被检测物品尺寸很大等)，这时只能使用背散射技术。更为重要的是，由于背散射成像检查不要求射线穿透被检查物体，X 射线源可以选择较低的工作电压，进而也有利于降低单次检查的剂量。

X 射线背散射技术有许多独特的优点，它能完全满足安检工作对辐射安全的要求，并能有效提高毒品的探测效率，从而提高防范水平。该技术特别适用于人体安检装置的开发，对改善目前人体安检技术手段缺乏的局面具有重大意义。

6.4.3　背散射技术研发的难点

与民用设备不同，安检工作的特殊性要求检查设备能够对感兴趣目标(主要是爆炸物、枪械、刀具)比较敏感，也就是说，设备必须针对这一要求进行优化设计。同时，安检工作也对设备的使用安全性有非常严格的要求，单次检查的剂量必须尽可能的小。一个完善的 X 射线背散射毒品探测设备是射线源、核电子学和机械系统的有机组合，系统研发需要解决的问题较多，在这里只讨论射线发射和接收两方面的问题。





1）射线能量的优化选择

在图 6.17 中，横坐标为光子能量，纵坐标为原子序数，三个区域从左到右分别表示光电效应、康普顿散射和电子对效应。

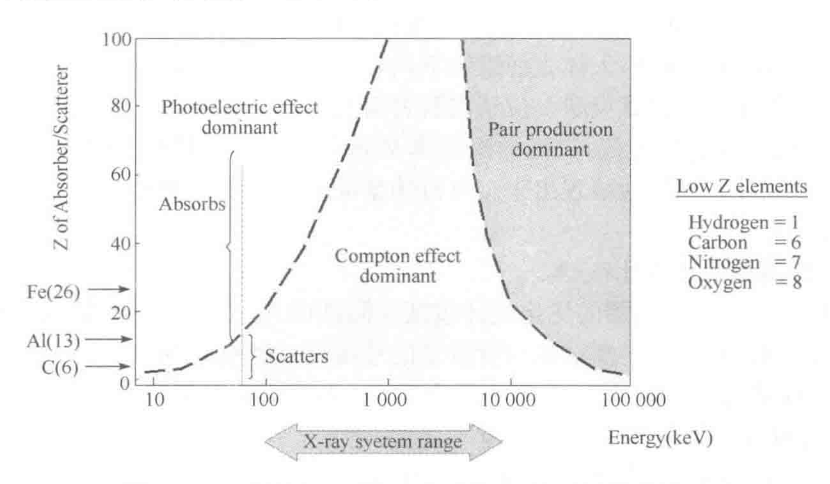


图 6.17　X射线与物质发生作用的三种机制的比例关系

图 6.17 给出三种主要的相互作用发生的几率与 X 光子能量、物质原子序数的关系。可以看出，光子能量较小时，低原子序数的物质与 X 射线的相互作用主要是康普顿效应。那些较大原子序数的物质主要是与 X 射线发生光电效应，也就是说，此时 X 射线会被物质所吸收，散射光线主要反映了轻物质的性质。随着 X 射线能量的提高，那些较重的物质通过光电效应对 X 射线的吸收变少了，相应发生康普顿效应的概率变大了。

上述规律表明，在设计背散射安检系统时，射线能量的选择非常关键。以 X 射线背散射人体安检仪的开发为例，人体组织中包含 90%以上的水，而水分子中氧原子占主要的比重。通常探测的违禁品主要涵盖了塑料、炸药等有机物，这些有机物都是由碳、氮以及氧等元素组成的，它们的原子序数分别为 6、7、8，并且碳、氮占主要成分。因此，X 射线背散射人体成像系统需要能将人体组织与这类物质加以区分，在背散射图像中反映出来。图 6.18 给出了不同原子序数的物质对不同能量的 X 射线的反射能力。图中

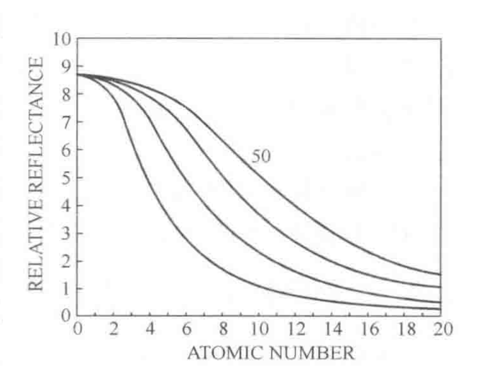
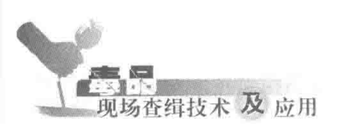


图 6.18　X射线反射率与原子序数关系

图中曲线上数值单位为 keV

横坐标代表原子序数，纵坐标为相对反射率



曲线的斜率越大说明散射光能越能反映原子序数的变化。在我们关心的原子序数6～8的范围内，光子能量为30 keV的射线所对应的曲率最大，显示此时具有最强的物质分辨能力。由于常用的X射线管输出的是连续X射线，考虑射线管电压与射线束平均能量之间的关系以及系统信噪比，可以将系统管电压设定在75 kV左右。这样的能量选择下，人体表面组织下的骨骼由于含有大量的钙元素而反射率很低，在图像中几乎很难反映。位于皮肤表面上方的金属违禁品(刀具、枪支)由于会遮挡大部分散射X光线，它们的反射率又非常低，会和周围皮肤组织形成强烈的对比，从而非常明显地显现出来。有机违禁品的图像灰度则介于金属物品和人体背景之间。

2）探测器优化设计

X射线背散射探测器的优化设计包括探测器的几何结构、物理结构以及后端核电子学的设计，这里主要讨论与背散射信号接收直接相关的前两个因素。

(1) 探测器的几何结构：是指在整个系统中探测器的位置以及探测面的大小。虽然反映的背散射信号的角分布基本上是均匀的，但是在实际问题中散射是沿着整个传播路径发生的，背散射光线的角分布存在一定的空间分布变化。如图6.19所示，探测器的位置和探测面的大小共同决定了对背散射光线的接收角。探测器的接收角影响对不同穿透深度处的散射信号的敏感度。

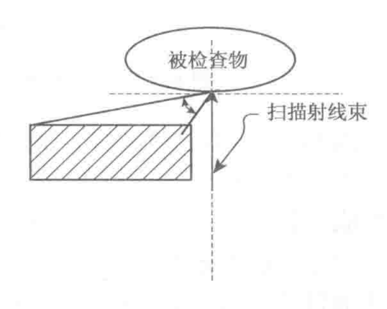


图6.19　背散射角分布示意图

(2) 探测器的物理结构：是指闪烁体材质的选择和闪烁体的厚度等构造。闪烁体材质的选择范围很大，包括无机闪烁体和塑料闪烁体，与具体应用相关。同时闪烁体的厚度等因素也会影响背散射探测器的能谱响应。一般来说，越厚的闪烁体对应越宽的能谱响应。不适当的闪烁体的厚度和宽度可能会给探测效率和系统信噪比带来负面的影响。

几何结构和物理结构共同决定了背散射信号的探测效率，必须通过反复的计算机模拟和实验测量优化探测器的设计。

6.4.4　行李扫描X背散射设备

AS&E(如图6.20)的邮件、包裹、行李安检系统结合了反向散射技术与穿透X射线两种技术的优点，并且互补，使安检工作能安全、有效地进行，不具任何侵犯性。结合了两种技术的成像可清晰显示出有机物，有效提高安检的质量与速度。越是复杂、隐蔽的被检物，越能突出该设备卓越的检测能力。





图6.20　邮件、包裹及行李的安检——ParcelSearchTM AS&E双子安检仪

6.4.5　车载式X射线背散射设备

利用康普顿散射的X射线设备用来探测片状炸药以及低原子序数的物质，特别是探测碳、氢、氧成分丰富的物质。X射线康普顿散射设备通常采用飞点扫描原理，设备使用一个笔束状的X射线束对被检物进行扫描，在每一时刻，只有一个X射线的光点穿过被检物。一个专用的机械斩波系统将扇形X射线射束斩成笔束状的X射线飞点，飞点X射线飞快地从下到上或从上到下往复运动，当被检物体移动时，X射线飞点就一行一行地扫过被检物，这样，就得到了完整的被检物的二维散射图像。该设备可同时得到被检物的透射和前后散射图像。X射线透射图像反映了被检物的总衰减效应，因而能够较好地显示高密度和高原子序数的物质，如枪支和匕首等。由于散射信号能够直接反映物质的组成，毒品和炸药容易被发现。

图6.21给出了常用的小型背散射X射线检查车以及背散射图像。



(a) X射线背散射检查车



(b) 被检车辆的背散射图像

图6.21　小型背散射X射线检查车及背散射图像

图6.22和图6.23是毒品嫌疑物的背散射成像图像。图中的白色凸显部分为毒品嫌疑物。

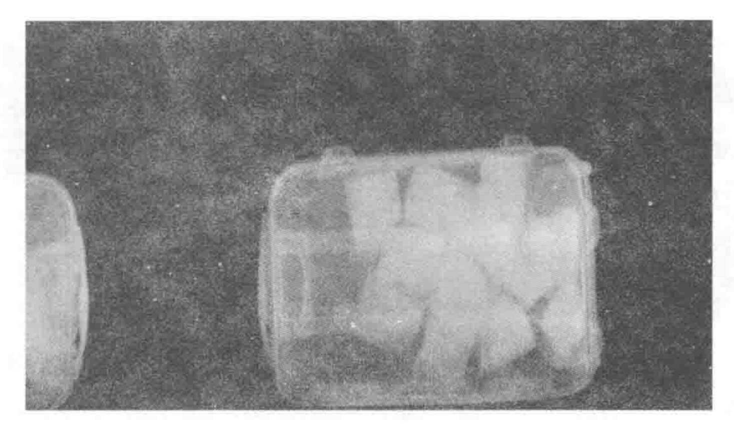


图 6.22　X 射线背散射箱包检查仪实战图像(一)

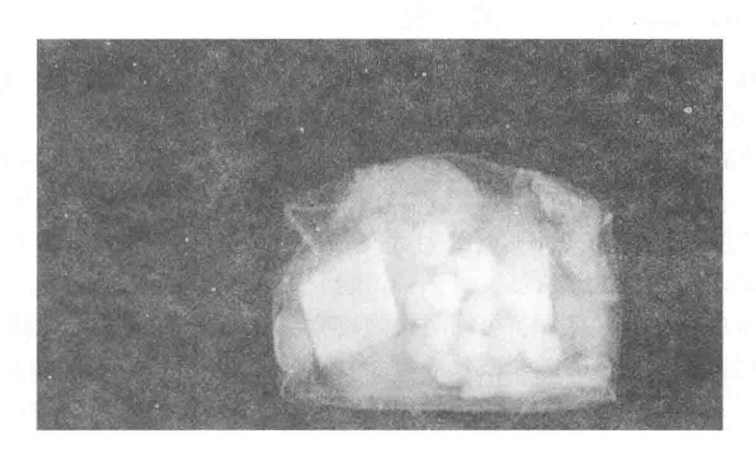


图 6.23　X 射线背散射箱包检查仪实战图像(二)

下面介绍两款应用较多的车载式 X 射线背散射设备。

(1) AS&E 的 ZBV(图 6.24)突破了传统的反向散射安检技术,成本低廉,机动性强,可装配于普通货车中。ZBV 的即时快速成像具有独特的机动性能,只需一到两名操作人员即可神不知鬼不觉地完成对与其擦身而过的任何可疑车辆、物品的安检工作。

ZBV 不仅可在动态模式下运行,在静态模式下也可对其他车辆、物品进行安检,且在静态模式下可进行远距离安检。在周边环境危险的状态下,远距离安检可进一步保证隐秘性,从而加强安全性。

ZBV 使用了专利反向散射技术,使普通穿透 X 射线无法检测出的爆炸物、塑料武器等违禁品无所遁形,其成像清晰、迅速,若再配以 RTD(放射性危险物质监





图 6.24 Z Backscatter Van(ZBV)——车载移动毒品探测设备

察技术)则还可检测出 γ 射线及中子中散发出的低能量辐射。ZBV 非常适用于反恐工作,其不仅可检测出传统的普通爆炸物,炸弹和大规模杀伤性武器也逃不过它的法眼。

ZBV 还可应用于港口、边境的反走私工作中,防范贸易欺诈行为,即故意错报货物的逃税行为。ZBV 的高清晰成像可使工作人员轻易分辨货箱和车辆中的实际货物与所报货物是否吻合。

(2) AS&E 的 Z Portal 毒品探测设备(图 6.25)具有三重视角,可对穿过的汽车、货车、卡车及其货物进行安检,查出隐匿其中的各种危险品及违禁品。



图 6.25 Z Portal——入口毒品探测设备,多视角货物与车辆安检系统

这种可重复定位安装的毒品探测设备有大小两种型号:大号可用于对大型卡车、客车的安检,小号则用于检查小客车。这种装于入口处的毒品探测设备可配有三个反向散射探测头,同时对被检车辆的上方、左侧及右侧扫描成像。这种多视角安检可提高安检的质量与速度,方便工作人员作出正确判断。其图像清晰度高,可区别各种物质。

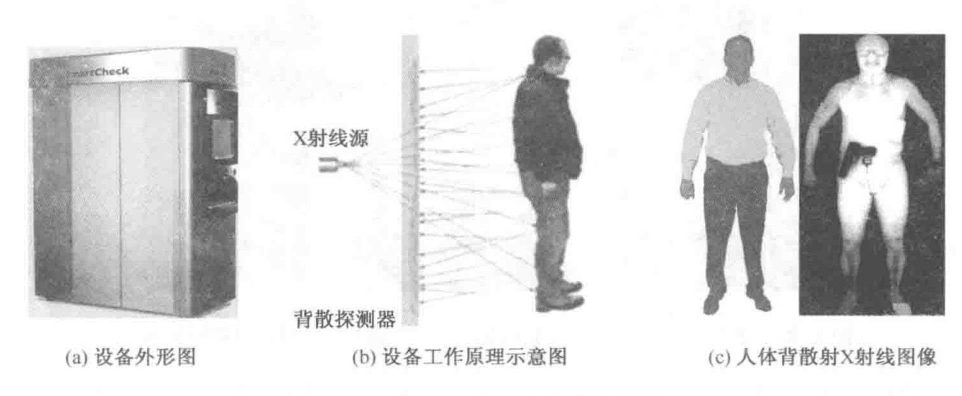
Z Portal 的安检效率很高，每小时可安检 80 辆卡车或 120 辆客车。在车辆以每小时 5 km 的速度开过该设备的情况下，Z Portal 就可完成对车辆及其货物的安检，范围包括各种危险物或违禁物，如爆炸物、毒品、酒精及非法进入者。Z Portal 设计精巧，体积不大，适合用于流量高，空间有限，需要快速、高效完成安检的地方。此外，该设备无论对被检车辆的司机还是安检工作人员都不会造成身体伤害，也不会污染货物和周边环境。

6.4.6 人体 X 射线背散射探测设备

人体 X 射线背散射毒品探测设备(图 6.26)在国外已经有了初步的应用，在国内尚无应用的实例。美国 AS&E 和 RapiScan 两家公司已经能够提供 X 射线背散射人体成像毒品探测设备。美国的一些军事基地已经有一两年的装备历史，英美两国民航机构在民用机场也开始推广使用。从国外应用情况来看，目前存在的问题主要包含两个方面：

(1) 普通公众不了解这种技术，对 X 射线存在恐惧感。这主要是由于常规的 X 射线，如医学胸透，辐射剂量很大，使得普通公众甚至决策部门对 X 射线成像设备产生误解。要克服这一问题，需对该技术加强科普宣传和解释，让人们了解到该技术实属安全的。

(2) 检查图像涉及个人隐私暴露问题。实际上这与技术本身无关，而与两家公司的产品设计有很大的关系，可以通过对后期的图像处理和系统软件的安全机制的完善来解决。



(a) 设备外形图　　(b) 设备工作原理示意图　　(c) 人体背散射X射线图像

图 6.26　背散射 X 射线人体检查设备

AS&E 的 SmartCheck 人体安检系统(图 6.27)通过最有效快捷的方式可检测出藏于人体衣物下的各类危险物或禁运物，其强大的功能是普通金属探测仪所望尘莫及的，它不仅可快速有效地探测到金属物品，对陶瓷刀、塑料枪支、液体炸弹、



混合武器、毒品等非金属物及禁运物品也能有效探测。结合 AS&E 专利的 Z backscatter 成像技术，安检人员可从扫描图中快速地确定危险物或禁运物品的具体位置，从而节省了安检时间，并保护了被安检者的隐私，免去了具有侵犯性的触摸式安检或光身安检。SmartCheck 安检系统操作简便，只需一到两名工作人员即可完成操作。不仅如此，该系统还具有较高的安全性，完全符合美国人体扫描安检的各项规定，不影响被检者及安检工作人员的身体健康。其特有的隐私滤除软件可在确保被检者隐私不受侵犯的情况下准确高效地完成安检工作。

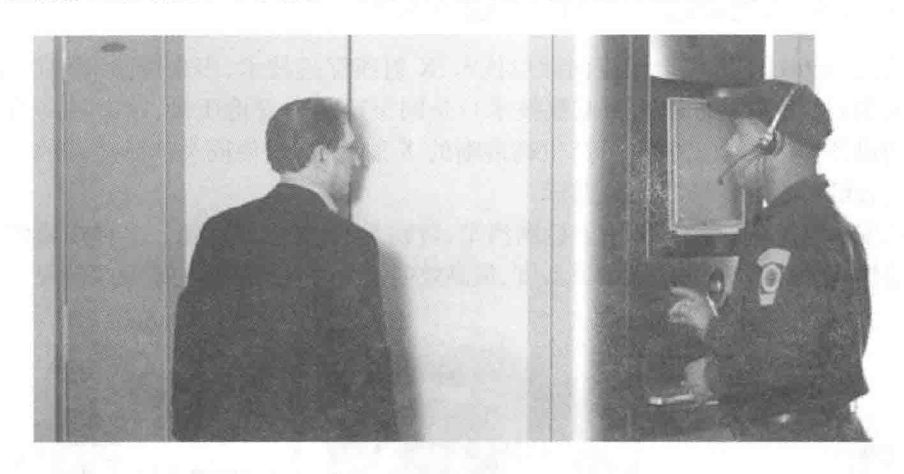


图 6.27　人体安检系统——SmartCheck

SmartCheck 只显示被检者与其所携带危险物品的轮廓，既保证隐私，也确保安全性(图 6.28)。

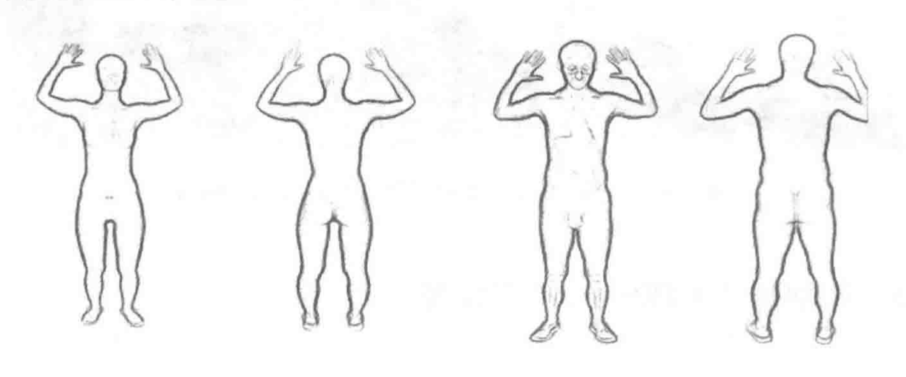
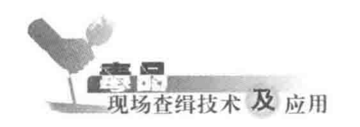


图 6.28　不同性别的识别图像

为了确保被检者的隐私权不受侵犯，SmartCheck 人体安检系统生成的所有图



像在经远程操作人员浏览后，会立即被系统自动删除，因此不具备存储、输出、打印及传送等功能。

美国交通安全管理局(TSA)已启动对保证个人隐私的 SmartCheck 人体扫描安检系统的测试项目，TSA 在肯尼迪机场第三次启动保证个人隐私的 SmartCheck 人体扫描安检系统的测试项目，在此之前，洛杉矶机场和亚利桑那州菲尼克斯的凤凰城天港国际机场都已启动该项测试，目前均运行良好。

6.4.7 X 射线背散射与 X 射线透视技术结合

GargosearchTM 结合了反向散射技术、X 射线穿透技术、多余能量/辐射过滤技术及 RTD(放射性危险物质监察技术)，是同类产品中安检质量、效率最高的毒品探测设备。反向散射技术可产生高清晰的 X 射线成像，使同类产品遗漏的爆炸物、塑料武器、毒品等威胁无所遁形。

该安检系统(图 6.29)可用于检测汽车、货物及航空、海运货箱。多种规格配置可供选择，为消费者提供最大的灵活度、最高效的安全性及最实用的毒品探测设备。



图 6.29 货物与车辆的安检系统——CargoSearchTM

6.5 X 射线 CT 成像技术与设备

6.5.1 CT 成像原理

CT(Computed Tomography，电子计算机体层摄影)是近些年来迅速发展的电子计算机和 X 线相结合的一种新颖的诊断技术，具有高密度分辨率，比普通 X 线照片



高10～20倍，且能准确测出某一平面各种不同组织之间的放射衰减特性的微小差异，并以图像或数字将其显示，精细地分辨出各种软组织的不同密度，从而形成对比。

CT图像是由由黑到白不同灰度的一定数目的像素按矩阵排列所构成。这些像素反映相应体素的X线吸收系数。不同CT装置所得图像的像素大小及数目不同，大小可以是1.0 mm×1.0 mm，0.5 mm×0.5 mm不等，数目可以是256×256像素，即65 536个，或512×512像素，即262 144个不等。显然，像素越小，数目越多，构成图像越细致，即空间分辨力越高。CT图像的空间分辨力不如X线图像高。CT图像是以不同的灰度来表示，反映器官和组织对X线的吸收程度。因此，与X线图像所示的黑白影像一样，黑影表示低吸收区，即低密度区，如肺部；白影表示高吸收区，即高密度区，如骨骼。CT与X线图像相比，CT的密度分辨力高，即有高的密度分辨力，因此，人体软组织的密度差别虽小，吸收系数虽多接近于水，也能形成对比而成像，这是CT的突出优点。

CT扫描有断层扫描和螺旋扫描两种模式。

断层扫描CT的X线球管发出的X射线与常规X线摄影的不同，在准直器的作用下，X射线呈有一定厚度的笔形或扇形束穿过相同厚度的被扫描物体断层，到达对面替代常规X线摄影中胶片感光颗粒和荧光屏作用的检测器，将穿过物体后衰减的X线的强度转换成不同电流强度的电信号通过输送电缆送到计算机。这个X线束用不同的运动方式（直线或旋转）以脉冲形式依次从不同投射角度穿过物体的同一解剖断层，检测器将所得数据依次送入计算机，由计算机计算出这一断层矩阵中每一个像素的密度值（CT值）组成数字矩阵，再以灰阶形式显示在监视器上。一个断层扫描完毕，扫描床移动使另一个断层对准X线束再进行扫描。螺旋扫描出现之前所有的CT机器都是这一种扫描方式，螺旋扫描问世后将这种断层扫描方式称为常规CT扫描，以与螺旋扫描相区分。

螺旋扫描是在滑环技术应用的基础上发展起来的一项新的扫描方式。扫描过程中，X线球管围绕机架连续旋转曝光，曝光的同时检查床同步匀速移动，探测器同时采集数据，由于扫描轨迹呈螺旋线，故称螺旋扫描。螺旋扫描的特点是将传统常规CT的二维采集数据发展为三维采样。这种采样完全不同于常规CT的采样，常规CT中采样时被检物体静止不动，因而是一次二维采样。采样完成后检查床运动一段距离，再进行另一层面的二维采样，两次采样之间存在间隔。螺旋扫描则不同，球管连续旋转曝光的同时，检查床也在匀速运动，直至扫描完预定范围。螺旋扫描是整个扫描区域连续不间断的三维采样，又称为容积或体积采样，然后自三维数据中再重建出二维断层图像。所以螺旋扫描又称体积扫描或容积扫描，这种采样为数据的后处理带来了更大的灵活性。由于螺旋扫描的轨迹呈螺旋状，与常规CT的扫描方式不同，扫描一周的起点与终点不在同一点上，这样在图像重建

时采用的方法亦不同，它采用的是内插法，又称差补法。

6.5.2 X射线CT探测设备

目前广泛使用的双能量X射线检查设备只能显示被检物的二维图像，物体的重叠使得设备不能准确地探测、识别隐藏的炸药，而CT可对被检物进行三维空间的观察，包括进行横断面的成像。同时CT又具有很高的密度分辨率和空间分辨率，提高了图像的清晰度，它还能把被检物横断图像在几秒钟内显示在显示器上，从而帮助操作人员准确地识别炸药以及威胁物，这是普通的X射线检查设备做不了的。从20世纪90年代起，X射线CT设备开始逐渐用于毒品探测。X射线CT设备不仅能得到被检物的透视图像，还可以得到被检物断层二维图像以及被检物的三维图像。单能X射线CT设备通过测量被检物体的密度信息去识别物质，双能X射线CT通过测量被检物的有效原子序数和密度两个信息去识别物质，这样就提高了设备的探测率，降低了误报率。

安检CT和医用CT在工作原理上基本是相同的，只是安检CT使用了多层螺旋扫描技术，提高了设备的检查速度。安检CT有其特殊的要求：①检查通道尺寸要大。②扫描速度要更快。③要能准确地计算被检测物质的密度以及有效原子序数，自动识别出行李中隐藏的毒品，并给出毒品的类型以及重量。④显示内容要丰富，不仅显示被检物的二维透视图像，还要显示可疑部位的断层图像，以及被检物的三维图像。⑤图像处理功能更强大。⑥设备的智能化程度更高。⑦具有预检测、TIP和网络化功能。⑧毒品探测率要满足TSA/FAA有关EDS毒品探测设备的要求。

CT设备首先对被检行李进行预扫描，发现可疑物后，在可疑物处自动作出标示，并在可疑物品处进行断层扫描，生成可疑物的二维断层图像。软件根据双能信息计算可疑物的有效原子序数，根据断层厚度计算可疑物的密度，根据有效原子序数和密度识别出毒品以及其他威胁物。预扫描以及断层扫描的示意图及扫描图像如图6.30和图6.31所示。

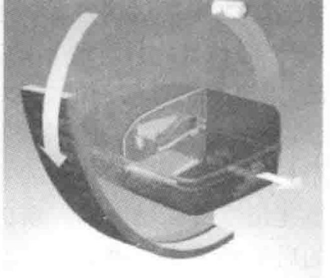



图6.30 CT设备的预扫描和断层扫描示意图



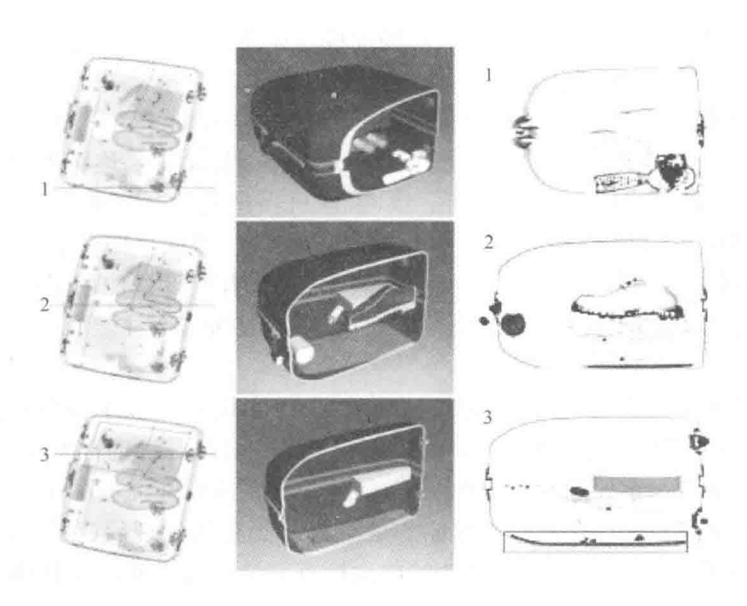
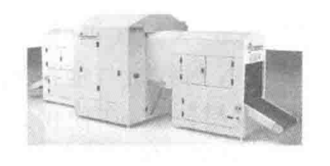


图 6.31　CT 设备的预扫描透射图像和二维断层扫描图像

左侧图像为预扫描图像，画线处为可疑物标示线，设备自动在标示线处进行断层扫描，形成被检客体的二维断层扫描图像，如右侧图所示。

目前用于机场行李检查的 CT 设备主要有 GE 公司（InVision）生产的 CTX 5500 和 CTX 9 000，L3 公司生产的 eXaminer 3DX 6000，以及 REVEAL 公司生产的新一代小型 CT-80 设备，如图 6.32 所示。



(a) L3 公司eXaminer 3DX 6000



(b) GE公司InVision CTX 9000



(c) REVEAL公司CT-80

图 6.32　安检用 CT 设备

6.6　便携式 X 射线探测设备

便携式超薄 X 射线检查仪能适用于反恐、排爆、缉私、缉毒、物品鉴定、邮包检查、保安等，彻底解决了一线执勤人员缺乏专用检查设备的尴尬局面，适用于警察

执行毒品探测、排爆反恐、缉毒缉私、现场抽检等任务，能有效提高公安干警执行任务时的机动性、隐蔽性、准确性。

早期的便携式X射线探测设备一般是直接观察式的设备，工作原理和早期的医用胸透X射线设备相同。在整个检测过程中，射线需要连续发射照射被检物，荧光屏把X射线信号转换成光信号，摄像机再把光信号转换成视频信号，最终在显示器中进行模拟图像的显示。这种设备没有图像存储功能，射线发射时间长，检查剂量大。为了改进图像质量和减小剂量，有些设备使用了像增强器，但像增强器的尺寸以及价格限制了设备的使用，现在这种设备主要用于人体小范围的检查。

在半导体存储器发明之后，便携式X射线探测设备增加了图像信息存储部件，X射线源可工作在脉冲状态，瞬间发射X射线，射线脉冲时间只有几个毫秒，甚至几十个微秒。在控制电路的控制下，摄像机和系统瞬间捕捉图像，并将模拟信号转换成数字信号进行存储。被存储的信息进行必要的处理后（如边缘的补偿和校正等）显示在显示器上。这种设备的单次检查剂量大大降低，而图像质量也有了改进。

随着计算机技术的发展，国内外公司开发了新一代的全数字化的便携式X射线探测设备。用数字相机和计算机完成了图像信号的拾取、存储、处理、显示以及控制。同时，X射线源的体积更小，重量更轻，焦斑更小，可以用交流电，也可以用电池供电。图像的传输可以通过电缆，也可以无线传输。有显示单能黑白图像的设备，也有显示双能图像的设备。

6.6.1 便携式X射线探测设备工作原理

如图6.33所示，便携式超薄X射线检查仪由三部分组成：X射线机（恒流）、超薄便携式X射线探测箱、计算机。被检测的箱包放置在X射线机与便携式X射线探测箱之间。X射线机发出X射线，X射线透过被检箱包后，在便携式X射线探测箱上形成X射线透视图（由于箱包内物体形状、材质、厚薄不同，对X射线的阻挡能力也不一样，透过箱包后X射线的强度也就不同，对应X光透视图像的明暗度不同，由此可以透视箱包内的物品）。便携式X射线探测箱的工作方式与普通文件扫描仪类似，其内部的高灵敏X射线线阵列探测器在机械扫描装置的驱动下在探测箱内来回扫描，获取到便携式X射线探测箱表面的X射线透视图像，最后在计算机上显示出来。如果箱包内有可疑毒品将一览无余。



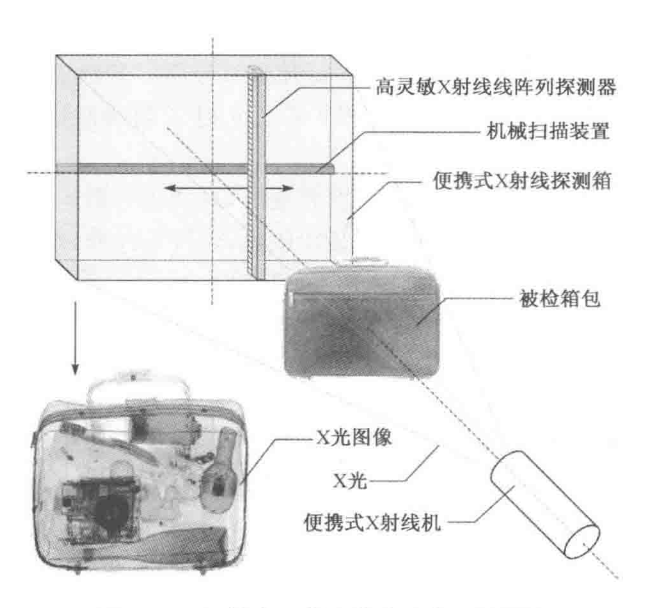


图 6.33　便携式 X 射线检查设备工作原理

6.6.2　便携式 X 射线探测设备类型

目前国内外便携式 X 射线检查仪主要有三种:基于非晶硅(硒)平板探测器的便携式 X 射线检查仪、基于 CCD 的便携式 X 射线检查仪、基于高灵敏线阵列探测器的便携式超薄 X 射线检查仪。

1) 基于非晶硅(硒)平板探测器的便携式 X 射线检查仪

在 20 世纪 90 年代出现了非晶硒和非晶硅平板探测器(图 6.34),首先应用于医学领域,然后才转移到无损检测领域,目前国外也有研究机构利用非晶硅平板探测器开发出了一种便携式 X 射线箱包检查仪。该装置是由非常好的基于薄胶片半导体探测器组成二维阵列,以像素表示(绘制一个棋盘,每个平方的宽度和长度以人的头发的尺寸为单位)。当 X 射线曝光时,每个像素采集和存储电荷。两种成像板的差别是采集的电荷数值不同。对于非晶硅板,被 X 射线激发的荧光屏不直接处理每个像素的电荷,而是通过发光二极管转换。对于非晶硒板,无需荧光物,因为硒层能够直接将光电子转换成电子。这两个装置都能够存储电荷,

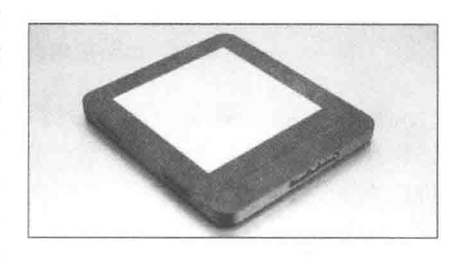


图 6.34　PerkinElmer 非晶硅平板探测器(XRD 1640 AN ES)

每个像素被数字化，因此以二维图像显示在显示器上。

这种平板探测器的优点是图像的空间分辨率较高。其缺点是本底噪声较高，密度分辨率、对比度一般只能达到 2 000∶1，其入射 X 射线剂量较高，对物品或人体损伤较大。

平板探测器就像液晶显示器一样，非常脆弱，在使用和搬运过程中必须十分小心，而且使用环境要求苛刻。尤应需要指出的是，这种非晶硅(硒)板上的线路在 X 光的反复照射下会产生"刻蚀效应"，造成局部损坏，使图像质量大大下降，而且不能修复，只能整块探测器更换。而且平板探测器只能依靠进口，价格非常昂贵，以 300 mm×400 mm 的探测面积为例，价格在 100 万左右，而且售后维修得不到保证(时间长、费用高)。

2）基于 CCD 的便携式 X 射线检查仪

目前，国内警务人员执行反恐排爆任务时使用的便携式 X 射线成像仪，基本上都采用的是一种闪烁屏耦合 CCD 探测器，如图 6.35 所示。在探测器中有一个稀土荧光屏(医用拍片使用的荧光增感屏)，X 光透过物品后，照射在稀土荧光屏上，产生荧光，再使用高灵敏的星光级 CCD 拍摄荧光，直接把荧光图像获取到计算机里，即得到 X 透视图像。

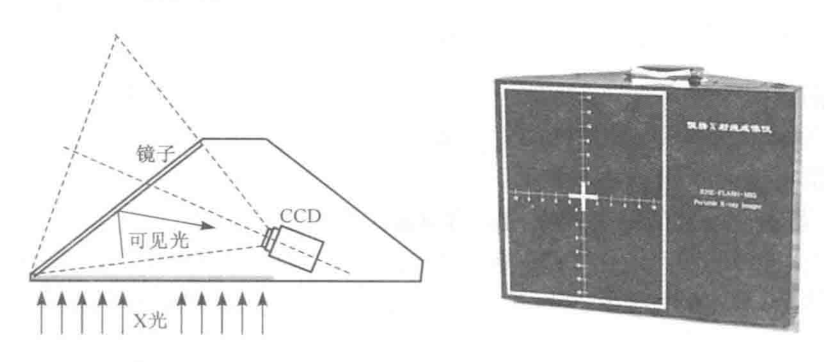


图 6.35　闪烁屏耦合 CCD 探测器的便携式 X 射线检查仪

配备闪烁屏耦合 CCD 探测器的便携式 X 射线成像仪因为器件比较简单，价格相比于平板探测器而言非常便宜。以 300 mm×400 mm 的探测面积为例，一般价格在 30 万左右。

闪烁屏耦合 CCD 探测器为了避免 CCD 直接被 X 光照射，通常需要通过一面 30°～45°角的镜子反射稀土荧光屏上的图像，因此便携式探测箱的厚度较大，达到探测箱宽度的一半。以 300 mm×400 mm 的探测面积为例，探测箱厚度一般大于 180 mm。另外，闪烁屏耦合 CCD 探测器用于安检缉毒还有很多不便之处。



(1) 图像对比度差：受CCD的信噪比限制，图像动态范围为20∶1，对于毒品等轻物质分辨能力差。

(2) 穿透力弱：由于探测器灵敏度低，对于150 keV的X射线，仅能穿透6 mm钢板，对于较厚箱包或者人体藏毒无能为力。

(3) 探测面积有限：最小100 mm×100 mm，最大240 mm×300 mm。对于较大箱包，无法一次检查全部。

3) 基于高灵敏线阵列探测器的便携式超薄X射线检查仪

便携式超薄X射线检查仪采用国产高灵敏线阵列探测器，体积更小，图像信噪比更高，升级维护方便，如图6.36所示。便携式超薄X射线检查仪与前两类便携式X射线安检缉毒仪相比，在安检缉毒方面具有得天独厚的优势：图像灰度级高(65 535∶1)、动态范围广(>20 000∶1)、探测面积大(300 mm×400 mm)、体积小巧可便携、使用维护成本低、寿命长。其检查效果图如图6.37所示。



图6.36　便携式超薄X光射线检查仪



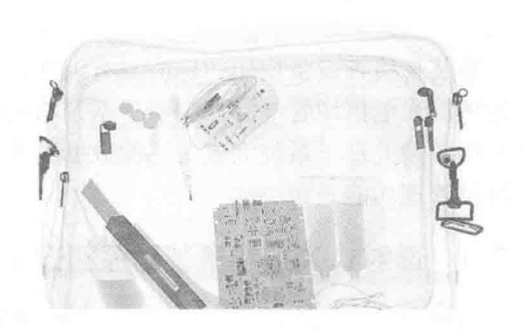


图6.37　便携式超薄X射线检查仪检查效果图

6.7　集装箱探测设备

利用集装箱、货车、船舶、飞机、火车等各种运载工具走私以及偷运枪支、武器、毒品、爆炸物等违禁品已成为困扰各国政府的国际问题，特别是“9·11”恐怖袭击和世界范围内反恐形势的变化，检查已不仅仅针对违禁品，人们已把关注的视线转

移到保证机场、港口等基础设施、设备和人员的安全，防止恐怖分子及其高危物品的国际偷运上。近年来，各国政府通过立法以及加大投入，防止和禁止核辐射物质的非法运输，打击全球利用核辐射物质的恐怖活动，以维护社会、公民以及世界的安全。

目前广泛使用的集装箱检查设备按使用的射线能量可分为200～450 keV X射线源、X射线加速器源和放射源集装箱检查设备；按射线的利用方式可分为透射式和背散射式集装箱检查设备；按设备的工作方式可分为固定式、车载移动式、组合移动(轨道框架)式等。固定式探测设备有传统检查方式和快速通过式。固定式传统检查方式是指检查设备固定安装在检查场地内，工作时设备不动，被检车辆通过拖动装置平移通过监测区，或是被检车辆停放在检测区，由拖动装置拖动设备的源装置、探测装置扫描被检物，得到被检物的透射图像。快速通过式是检查时司机不下车，直接把集装箱卡车开过检测通道，通过一个极低剂量的射线源对集装箱进行扫描。移动式检查是指检查设备可以自由从一个检查场地转移到另外一个检查场地。由于快速通过式和移动式检查是在一个开放的环境内实施的，要求辐射源的剂量对环境的危害低至可以忽略。

集装箱检查设备主要是由射线子系统、探测器子系统、信号采集与处理子系统、计算机图像处理与信息管理子系统、机械拖动(固定检查设备的被检车辆的拖动系统和移动检查的载车)与控制子系统、辐射屏蔽、安全监测与连锁、供电系统等组成。

集装箱检查设备使用的探测器有闪烁体加光电二极管、电离室式探测器，或是闪烁体加光电倍增管等。探测器子系统将射线强度信号转换成可处理的电信号，计算机图像处理子系统完成对图像数据的处理、存储和显示，提供多种图像处理功能以及管理功能。

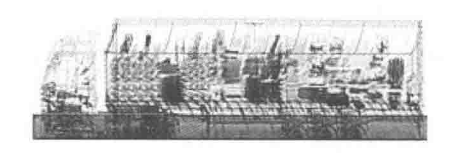
6.7.1 透射式X射线集装箱探测设备

小型航空集装箱的检查设备一般采用通道式，射线能量一般为200～300 keV。X射线集装箱探测设备通常使用450 keV的X射线源，有固定式和移动式的。这种设备占地面积小，防护容易，但由于射线能量低，穿透能力差(设备能穿透100 mm厚的钢板)，被广泛用于对航空集装箱、零担货物以及集装箱车的检查。

这种设备有些采用了线扫描的原理，使用阵列型的探测器。探测器或是采用闪烁体加光电二极管，或是采用电离室式探测器。有些设备采用了点扫描的原理，探测器使用了闪烁体加光电倍增管，并增加了背散射探测器，可以同时得到被检物的透射和散射图像，如图6.38所示。







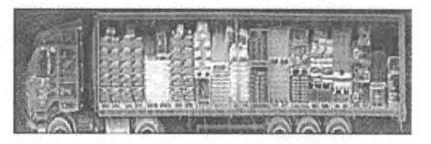
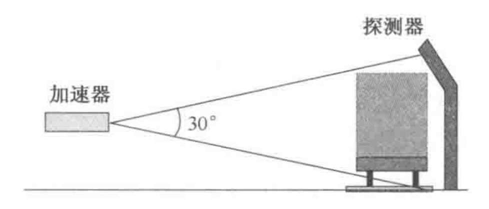


图 6.38 AS&E 450 keV 移动式检查车以及透射和散射图像

6.7.2 X射线加速器集装箱探测设备

X射线加速器也是由高速电子轰击重金属靶发生韧致反应而产生高能X射线的，射线能量级不是传统X射线机使用的keV量级，而是MeV量级，性能指标大大好于使用450 keV的X射线集装箱探测系统。这种设备最大可穿透300 mm厚的钢板。

X射线加速器集装箱探测设备(见图6.39)有固定式、车载式或组合移动式。但由于加速器包含了强微波、高真空、高电压与磁场等各种高技术的复杂系统，为使其能全部装载于车上运输和进行平移扫描运动，必须减小体积和重量，并提高抗震能力。为此，降低了加速器的能量和辐射强度，车载移动式探测设备使用了能量较低的2～2.5 MeV加速器，设备仅能穿透180 mm厚的钢板；组合式的设备使用了4～6 MeV加速器；而固定式的设备可以预先建立防护设施，加速器的能量可高达10 MeV，穿透力以及其他指标都会有所改进。



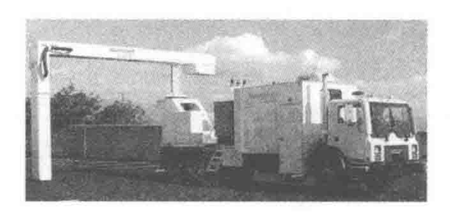


图 6.39 X射线加速器集装箱探测设备示意图及实物图

我国已成为世界上最大的集装箱检查系统生产国之一。据统计，适合各类海关应用特点的集装箱检查系统系列产品已批量装备我国沿海主要口岸，为我国海关筑起一道高技术反走私防线。同时，我国集装箱检查系统还出口到澳大利亚、韩国、伊朗、阿联酋、土耳其等国家，发挥了重大的经济社会效益。各系统自运行以

来，已查获包括走私毒品、象牙、香烟等在内的大案要案数十起，其中，上海外高桥海关 2002 年 8 月查获一起走私象牙 3 000 kg 的大案，案值超过 1 亿元人民币；阿联酋迪拜海关自试用该系统以来已查获两起走私毒品大案、一起走私香烟和药品的大案，案值均超过 2 000 万元人民币。

6.7.3 集装箱探测设备的主要性能指标

衡量集装箱探测设备性能的主要指标有以下 5 个：

1）厚度反差灵敏度 *CI*(Contrast Indicator)

厚度反差灵敏度是指数字辐射成像系统所能感知的最小相对厚度变化，定义为：$CI = \left|\frac{\Delta x_{\min}}{x}\right|$。

式中：x 为屏蔽体的厚度；$\Delta x_{\min}$ 是在该厚度下成像系统所能发现的最小厚度变化。

该指标的测量方法是在一块厚度为 x 的均匀屏蔽体后放置同样材料的不同厚度的薄片，通过观察被检客体的 X 或 γ 射线图像，确定设备所能识别最小薄片的厚度，将此最小薄片厚度除以屏蔽体厚度，便可得出此时的 *CI* 值。

由于在同一成像系统中，对于同种材料，不同的 x 值，*CI* 值也不同，因此，应注明 *CI* 值是对应于何等 x 值而言的。对于不同材料的屏蔽体和薄片，*CI* 值也不同。一般规定屏蔽体和薄片的材料用钢铁材料。

2）像质值（或丝分辨率）*IQI*(Image Quality Indicator)

像质值（或丝分辨率）是指数字辐射成像所能感知的最细金属丝与屏蔽体厚度之比，定义为：$IQI = \left|\frac{d_{\min}}{x}\right|$。

式中：x 为屏蔽体的厚度；$d_{\min}$ 为在该厚度下成像系统所能感知的最细金属丝直径。

该指标的测量方法是在一块厚度为 x 的均匀屏蔽体后放置不同直径的金属丝，通过观察被检客体的 X 或 γ 射线图像，确定设备所能识别最细金属丝的直径，将此直径值除以屏蔽体厚度，便可得出此时的 *IQI* 值。

在同一成像系统中，对于同种材料，不同的 x 值，*IQI* 值也不同，因此，应注明 *IQI* 值是对应于何等 x 值而言的。对于不同材料的屏蔽体和金属丝，*IQI* 值也不同。一般规定屏蔽体和金属丝的材料用钢铁材料。

3）穿透力 *SP*(Steel Penetration)

穿透力是指设备穿透被检客体的能力，定义为：$SP = x_{\max}$，一般用钢板的厚度(mm)表示。

由于 X、γ 射线被衰减，探测器信号将随着屏蔽体厚度的增大而减小。当屏蔽



厚度大到一定数值后，射线引起的探测器信号将降至探测器噪声水平。此时，再在屏蔽体后面放置衰减物体，探测器信号将不会发生变化，此时屏蔽体厚度值称为该成像系统的穿透力。

穿透力 *SP* 的测量方法是使用不同厚度的屏蔽体，观察放置其后面的“全衰减体”(例如铅砖)的影像，仍能观察到“全衰减体”影像的最大屏蔽体厚度，即为成像系统的穿透能力。

4） 最大检测剂量

最大检测剂量是指被检客体经过探测系统一次扫描检查所接受的最大辐照剂量。此值与设备的辐射水平、“照射野”宽度以及扫描速度有关。设备的检测剂量越小，设备的安全性能越好。实际应用时，一般是测试几次求平均值，便是设备的最大检测剂量。

5） 检查通过率

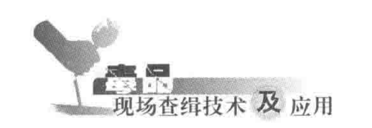
通过率是指设备在单位时间内所能检查的集装箱的数量，一般用1小时内检查的集装箱数量定为该系统的检查通过率。此项指标主要与扫描速度有关，集装箱司机的上下车时间以及拖动系统的循环运行时间等都会影响通过率。

6.8 X射线探测设备的安全防护

一提到X射线，人们习惯性地产生恐惧心理，片面地认为一定会对人体产生危害。的确，不正确地使用X射线设备是会对人体产生伤害。X射线照射到生物机体时，可使生物细胞受到抑制、破坏甚至坏死，致使机体发生不同程度的生理、病理和生化等方面的改变，导致病人脱发、皮肤烧伤、工作人员视力障碍、白血病等射线伤害的问题。

事实上，X射线从发现至今已一百多年了，X射线在各行各业中得到了广泛的应用，如医疗、工业探伤、食品安全、公共安全等，可以说X射线已经造福于人类，X射线医疗检查和肿瘤的治疗是最好的例子。应该说，在使用X射线检查设备时，人员或多或少会接收到一定剂量的辐射，但低于一定阈值的辐射剂量并不会对人体产生伤害，因为生活在地球上的每一个人每天都不可避免要接触到太阳光等带来的电离辐射。因此，只要注意安全防护，设备产生的剂量还是安全的，不会对人员造成伤害。

与X射线检查设备安全防护相关的国家标准已经不少，如《集装箱检查系统放射卫生防护标准》(GBZ 143—2002)《X射线行李包检查系统卫生防护标准》(GBZ 127—2002)《便携式X射线安全检查设备通用规范》(GB 12664—2003)，这些标准对X射线安全检查设备的辐射安全、检查人员的辐射安全都有保护要求。



按我国《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》(GB 18871—2002)规定计算，一个人站在安检机出入口约 10 cm 处 52 天不移动，才会达到一年的极限量。因此，这个辐射数值实际上很低，不足以对人体造成辐射伤害。孕妇经过安检机时也不会对腹内宝宝有影响。有媒体报道，深圳核与辐射管理中心的工作人员曾做过检测，在机器侧面距离安检机机器表面 5～10 cm 处，工作人员用手持仪器检测得到的数据是0.1～0.2 μSv/h；工作人员又把检测仪放到机器的行李出入口约 10 cm 处，这里测出的数值为 0.7～0.8 μSv/h。X 射线人体检查仪一次扫描的辐射剂量为 0.1 μSv，而空中飞行一小时就达到 3 μSv，每日生活中接受的辐射剂量达到 10 μSv，一次 X 光胸透达到 50 μSv 以上。因此，只要产品符合国家安全标准并注意安全防护，X 射线检查设备不会对人体造成伤害。

6.9 X 射线技术和设备的未来展望

随着科学技术的进步与发展，恐怖分子作案的手段也越发高科技化和智能化，防爆安检工作也越来越依赖于先进的科技和设备来实现安全防范的目的。安全防范对毒品探测设备的性能要求也越来越高，设备不仅能可靠地探测隐藏的爆炸物，而且设备还能自动报警。目前在机场、海关等部门大量使用的能量型 X 射线检查设备还不能可靠地探测爆炸物和进行自动探测，在很大程度上还依赖于操作人员的经验对可疑物作出判识。目前在 X 射线毒品探测领域人们所关注的是如何提高设备的探测率，减少误报率。研究工作包括下列几个领域：

6.9.1 双能 X 射线 CT 技术

虽然 X 射线 CT 设备通过了美国 TSA 的认证并已大量在机场使用，但由于检查速度慢、成本高，限制了此种设备的广泛使用。目前研制新一代 CT 设备的大量工作着重于提高探测率，降低误报率，提高检查通过率。目前 CT 设备滑环的旋转速度接近 0.5 s/周，新一代的 CT 将通过采用静态 CT(Stationary CT)技术提高设备的扫描速度。所谓静态 CT 就是滑环不旋转，设备采用多组射线源和探测器，通过电子控制完成对被检物的扫描检查，快速输出图像数据。

双能 CT 设备能准确地测量被检物质的有效原子序数和密度信息，并根据这两个信息从有机物中识别出爆炸物。同时，CT 正朝着小型化、低成本和高检查速度方向发展，并有逐步取代目前用于第一级检查的双能量 X 射线检查设备的趋势。这种技术也正在用于液体炸药的探测研究。

用于行李物品检查的相干散射 CT(CSCT)设备是正在开发中的新型爆炸物探测技术，组合了 CT 扫描技术和能谱分析 X 射线衍射技术，设备可以对威胁物的



多个参数进行评估，从而大大提高了探测率，降低了误报率。

6.9.2 双能X射线技术和四极矩谐振分析技术相结合

当前最具有挑战性的爆炸物探测是对片状炸药和塑性炸药的探测。双能X射线检查设备能提供优良的X射线图像以及被检物组成元素有效原子序数的信息。四极矩谐振分析是一种对含有炸药的化学物质具有独特的探测能力的技术，能很容易地把炸药中的氮成分与无害物质中的氮成分区分开，能探测托运行李或手提行李中的某些类型的炸药，而且不论炸药的形状怎样或所在何种位置，准确性都相当高。这种能与各种现行技术相结合来提高整个系统的性能的技术，在检查托运行李或手提行李方面的各种航空安全应用中具有很大潜力。X射线检查设备和四极矩谐振分析系统组合为一体，可以直接显示被检物品X射线透射图像，并自动给出危险物品的判读信号，定量风险(QR)报警区域重叠在透射X射线图像上，X射线技术和定量风险评价(QRA)技术的互补，能改进整个系统的性能。每次完成对被检客体的扫描，设备会自动给出下述三种可能的结果中的一个：红灯亮，指示QR系统探测到特定类型炸药的信号特征；绿灯亮，指示出没有炸药存在；黄灯亮，指示探测结果不确定，有疑问存在。

6.9.3 X射线衍射技术

X射线衍射设备不是测量X射线辐射吸收，而是测量物质的一组晶格常数，这种广泛用于结晶学领域鉴别物质的方法适合识别隐藏在行李物品中的毒品、塑性炸药等危险品。被测试物体的晶格结构引起了辐射射束的特征X射线衍射谱，这些就是物质的特殊图谱。X射线衍射设备使用特殊探测器采集被检物品的特征X射线衍射谱。

和标准X射线衍射仪的典型能量相比，X射线相干散射设备使用的能量要高得多，通过能谱区域的相干X射线散射中出现的满足布拉格公式(Bragg)的特性来识别物质，可以准确地探测物质的结构。设备一旦确认某种可疑物质是毒品或炸药，就会分析这些频谱，并给出报警信号。这种X射线衍射设备也存在一些问题，如检查速度慢，只能作为毒品探测的第二级或第三级设备。

7 太赫兹毒品探测与成像技术

现在,禁毒是世界大多数国家的基本国策,禁毒的重要工作就是对生产、窝藏、贩运和消费毒品进行禁止和打击。由于运输和贩卖毒品能获得巨大的经济利益,有许多人铤而走险,冒着被逮捕被判死刑的风险从事毒品贩卖运输和生产,与国家机器进行较量,所以他们表现出来的行为非常狡猾,进行的伪装和采取的手段无所不用其极,对查禁带来严峻的挑战。因此各国都在竭力发展各种新型的探查禁毒技术,与毒贩进行着技术上的反复较量。在各种新型的探查技术中,太赫兹的定性探测毒品与透视成像技术是受到人们广泛关注的先进技术之一[21]。

7.1 太赫兹的物理定义和技术特点

在从 X 光至长波无线电波的整个自然界的电磁辐射中,太赫兹(Terahertz,THz)波段的开发利用是最近 20 多年才开展的。虽然 20 世纪 60 年代的物理实验中已经得到了太赫兹辐射,采用 100 W 的高压汞灯能在 0.1～2 THz 波段范围输出接近 70 μW 功率的 THz 波,但过去由于在通常条件下难以进一步获得更大输出效率的 THz 电磁波,探测 THz 波也仅在极低温度的严酷条件下才获得信号,无从了解 THz 电磁波的特性。直到 80 年代以后随着激光技术和非线性晶体技术的突飞猛进,通过飞秒激光激发非线性晶体的光电载流子瞬变产生了明显的 THz 辐射,太赫兹技术才得到了展现和快速推进。在这个非常具有科学研究价值但尚未充分研究开发的电磁辐射区域,人们惊奇地发现了 THz 波不同于其他电磁波的许多新特性。虽然太赫兹技术目前由于技术复杂、成本高昂还没得到普及应用,但这些优异特性促进了太赫兹技术在毒品等违禁品的物质定性分析、出入口 THz 人物违禁物透视成像安检、THz 生物医学、THz 通讯、THz 遥感及 THz 军事应用等方面得到快速发展。科学家正在研发高功率、高效率、快速反应、低造价且能在室温下稳定运转的 THz 波辐射源和探测器件与设备,为今后各项技术发展和有效禁毒等方面的重要应用提供了许多新的技术手段[22]。

7.1.1 太赫兹波的定义和特点

THz 波作为一种处于微波与红外辐射之间的电磁波,具有多种其他波段辐射



没有的特性。太赫兹波被定义为频率在 0.1～10 THz 频段间的电磁辐射，它的波长基本是在 30 μm～3 mm 范围内。外界对其称呼有 T -射线、亚毫米波、远红外的 THz 等。在此波段中，THz 波子的能量比光子低、比电子大，1 THz 的能量为 4.1 MeV，对应的波数为 33.3 cm^{-1}，1 周期是1 ps，波长为 0.3 mm，对应黑体辐射的温度是 48 K，如图 7.1 所示。

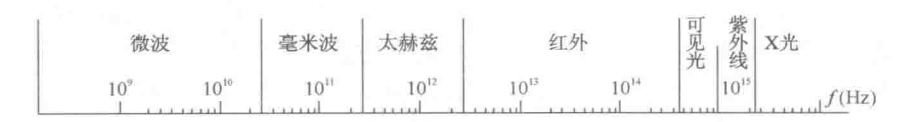


图 7.1　电磁波谱中太赫兹波段分布示意图

THz 辐射具有下面一系列重要特性，这些性质赋予了太赫兹技术广泛的应用前景。

(1) 穿透性：THz 波对非金属中的介电材料和非极性液体穿透性很好，塑料、陶瓷纸板、棉布、及电介质等物对它吸收很小，高阻抗的半导体硅和砷化镓透过率高，但水、氨等极性分子对 THz 波吸收大，金属反射率较高。

(2) 光谱性：许多极性大分子的一些振动与转动能级处于 THz 频段，可通过分析研究多种毒品、炸药的 THz 特征吸收光谱技术来定性探测它们。

(3) 相干性：THz 脉冲一般为几个周期的 GHz—THz 宽频振荡，物质光谱分析信息量大，时域分析相干性好，能从振幅和相位得到样品的吸收系数、折射率等。

(4) 瞬态性：THz 脉冲宽度仅皮秒级，可用时间分辨和光电采样测量抑制背景噪声，高的瞬态脉冲功率使 THz 测量信噪比高、稳定性好，信噪比达 10^4 以上；它在物质中散射小、衍射小，使得 THz 射线分辨率高；时域的 THz 成像质量好。

(5) 安全性：THz 射线能量低，不会产生电离，对人无害。1 THz 的光子能量仅4.1 MeV，比 X 射线小 6 个数量级。

(6) 宽带性：THz 波的频率比无线电波高许多数量级，它能携带的信息量也大许多倍，可成为未来带宽达 6 GHz 的超宽带中短程通信的载波。

太赫兹的物理特性不同于可见光、红外光和无线电波，具有光与电磁波的边缘特性，它的理论计算与制造技术也不同于传统光学与微波。

7.1.2　太赫兹技术的应用和意义

THz 波的各种独特性能对社会有着巨大作用，应用领域广泛，在透视安检探查违禁物品、物质分析、遥感与成像、宽带通信、生物医学、民用与军事等方面具有深远影响。现已形成了太赫兹技术这门重要学科，从高效性、高输出和微型集成化等多方面研究太赫兹技术，对 THz 辐射、探测、成像、通信、材料器件和系统方法上

进行攻关。这已成为世界各国争相研究的热点，并逐渐搞出了一些有用的产品。目前，各种毒品、炸药都已在建立 THz 谱的数据库，通过时域方法测定物品 THz 谱，进行比对以精确确定各种违禁品的种类和生产批次；通过将时域太赫兹谱的物质分析与高速扫描技术结合起来能够进行区域的物质分析和太赫兹透视成像；在频域的太赫兹摄像方面，采用超低温高灵敏辐射探测的太赫兹成像仪能透视拍摄人体的自辐射图像进行安检；THz 低波段高穿透性的低频安检成像仪和高波段高分辨率的精细透视摄像仪都已出现，正在朝实用化的方面发展。另外，将 THz 波的超宽带性能用于移动通信，有望发展成第五、第六代的手机通信方式；太赫兹技术在军事上也有许多重要应用，最有重大意义的应用就是太赫兹波雷达能发现隐形飞机。太赫兹技术的开发应用在不断的推进中，其广袤的科学前景为世界所公认。欧美已经发展了太赫兹透视安检摄像系统用于重要的机场等场所，日本将太赫兹技术作为国家从 2005 年至 2014 年十年科技发展规划中十大最重要科技的首位，我国也在全面研究太赫兹技术，已在毒品和炸药检测、通信和国防应用等方面取得许多进展，加强太赫兹技术的研究和推广应用在社会发展与科技进步中具有重要意义。

7.2 太赫兹辐射的产生与探测

产生 THz 波辐射的方法主要有两大类：一类是光致太赫兹辐射源，通过光的泵浦产生 THz 波；另一类是电致太赫兹辐射源，通过电子转变为光子产生 THz 波。THz 波的探测同样有光电和电光转换等对应的几种检测手段。下面介绍一些主要的产生和探测 THz 波的技术手段。

7.2.1 基于光学效应的太赫兹辐射源

1）天线构造的光电导 THz 辐射源

光电导天线方法是使用高速的光电导材料来作为瞬态电流源在外加场作用下向外辐射 THz 波，常用的光电导材料有磷化铟（InP）、高电阻率的砷化镓（GaAs）以及用放射法制作的有缺陷的硅（Si）晶片等。光电导 THz 波天线的基本原理是：在作为光电导半导体材料薄膜中制作金属电极形成偶极天线结构，通过在金属电极上施加偏置电压，当飞秒激光（光子能量要大于或等于该种材料的能隙，即 $h\nu \geqslant E_g$）打在二电极间的光电导材料上时，会在其表面瞬间（10^{-14} s 量级）产生大量的电子-空穴对。这些光电自由载流子会在外加偏置电场和内建电场的作用下做加速运动，从而在光电导半导体材料的表面形成瞬变光电流，最后这种快速的随时间变化的电流会向外辐射出 THz 脉冲。这种偶极天线的金属电极形状有多种，基本机理如图 7.2 所示。



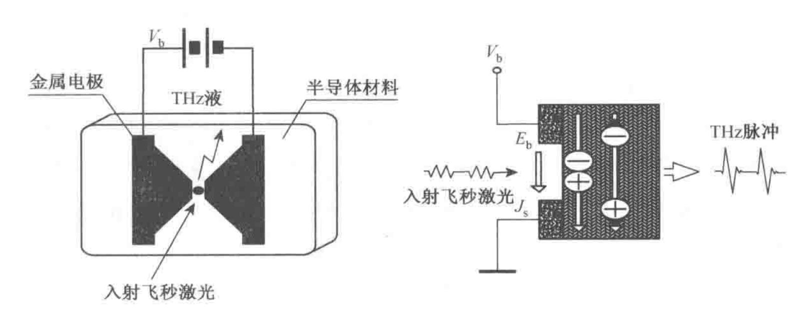


图 7.2 光电导 THz 波天线的工作示意图

光电导天线太赫兹的性能由半导体、天线的几何结构和泵浦激光的脉冲宽度所决定。半导体材料是产生太赫兹辐射的关键部分,选择性能良好的半导体材料,要具有载流子寿命极短、载流子迁移率高和介质耐击穿强度高等特性,以提高 THz 波辐射效率,目前用得最多的是硅和低温生长的砷化镓半导体材料。光电导天线结构由三部分组成:平面偶极子,产生光电流的光导开关,用作电接触的两条共面传输线。通常有太赫兹偶极子天线、共振偶极子天线、锥形天线、运输线以及大孔径天线等。偶极子天线的结构相对简单,用在许多太赫兹研究的实验装置中,较高效率的有锥形共振偶极子天线。

2)光整流 THz 辐射源

光整流是一种采用非线性效应产生 THz 辐射的方法,是光导效应的逆过程。因为二束光线在非线性介质中不同于在线性介质中相互独立,它们会发生混合,能产生和频震荡和差频震荡现象。在出射光中,除了和入射光具有相同频率的光波以外还有其他频率的光波。当一束高强度的单色激光在非线性介质中传播时,会在介质内部通过差频震荡效应激发出一个恒定电极化场的直流电场。超快的飞秒脉冲激光在频域上是一系列单色光的叠加,这些单色光在非线性介质中产生混合,由差频振荡效应形成一个低频振荡的时变电极化场,就会辐射出 THz 波。因为辐射出的电磁波的频率上限与入射光的脉宽相关,亚皮秒级脉宽对应辐射电磁波频率是 THz。图 7.3 所示就是光学整流效应差频辐射 THz 电磁波示意图。

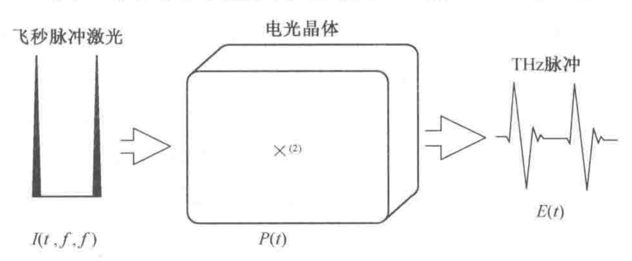


图 7.3 光整流产生太赫兹波的示意图

光整流产生 THz 辐射的强度与非线性介质的极化电场强度的低频分量与时间的二阶偏导数成正比。位相匹配是光整流效应的关键所在，若形成共振，它可以增大激光与 THz 脉冲在非线性介质中的相互作用，增强光整流辐射的效果，这要求光子能量大于半导体的能隙。介质的非线性系数与所产生的 THz 脉冲的振幅强度、频率以及光整流的转换效率都有关联。常用的非线性介质有 $LiTaO_3$、$LiNbO_3$、ZnTe、GaAs、InP、InTe 和有机晶体 DAST 等。用得最多的是 ZnTe 和 GaAs，而 DAST 是很有潜力的有机介质，在目前非线性效应最强的行列中。

对比光电导和光整流这两种产生 THz 波的途径可得知：

(1) 通常用光电导天线比用光整流效应辐射的 THz 脉冲能量要强。因为光整流效应的太赫兹能量仅来源于入射的激光能量，而光电导天线辐射的能量主要来自于天线上所加的偏置电场，如果要获得能量较强的 THz 脉冲，可以通过调节外加偏置场的大小来实现。

(2) 光电导天线产生的电磁波频率较低，而光整流产生的太赫兹电磁波的频率较高。

(3) 光电导天线产生的脉冲频谱宽度较窄，而光整流产生的 THz 脉冲的频谱宽度较宽。

3) 太赫兹参量源产生 THz 辐射

太赫兹参量源是指通过晶体晶格或分子的共振来实现辐射 THz 波的参量振荡和放大，是基于光学非线性差频过程和参量效应获得 THz 辐射的一种技术，具有很高的非线性转换效率、结构简单可靠、没有阈值、相干性好等特点，能实现单频、宽带、可调谐、可室温工作的全固态 THz 辐射源。

当一束强激光束通过非线性晶体时，光子和激发声子的横波场发生耦合，产生出光-声混态的极化声子。由极化声子的有效参量散射，可辐射出 THz 波。要求两个差频光源的波长应接近，相差一般不大于 10 nm。太赫兹参量源由 THz 参量发生器和参量振荡器两部分组成，THz 参量发生器是基于频率转换的一种发生器。太赫兹发射可以分为共线相位匹配和非共线相位匹配两种工作模式，在 $LiNbO_3$ 晶体中通过频率转换产生太赫兹波的过程在泵浦光、闲频光和太赫兹辐射三者非共线时实现相位匹配，太赫兹辐射从晶体的侧面输出，通过改变入射光的入射角可以调谐输出太赫兹的频率。$LiNbO_3$ 晶体具有较大的吸收系数和折射率，产生的太赫兹波大部分会被晶体吸收或是被全内反射回晶体内部，为了提高太赫兹波的输出耦合效率，以及改善太赫兹波的输出方向，可以在晶体的输出端加上硅棱镜或硅棱镜阵列来作为太赫兹波的输出耦合器，促使增加太赫兹波的出射；还有采取在$LiNbO_3$晶体的出射端削去一角以改变和减少晶体表面对太赫兹波出射的



向内反射；我们还可将非线性晶体制成太赫兹波出射波导的形状，在设计的入射角度上射入泵浦光，差频光的出射效率由于波导作用得到提高。

太赫兹参量振荡器是在太赫兹参量发生器上加装闲频光谐振器所制成的，产生相干可调的 THz 波，其基本构造如图 7.4 所示。它是由泵浦源、非线性晶体和参量振荡器组成，可利用一台 BBO 参量振荡器与 1 064 nm 的 YAG 激光(输出)分别作为泵浦源和信号光，在 $LiNbO_3$ 等晶体中利用共线和非共线相位匹配，通过一个由计算机精确控制的旋转台仔细改变这两束光的夹角，可得到 0.5～3 THz 的太赫兹波连续输出，其峰值功率将达到数百毫瓦量级。其中谐振器由平面镜和半区域的高反腔镜组成，它对闲频光放大，在满足非共线相位匹配条件后，THz 波与闲频光同时在参量振荡器中产生。

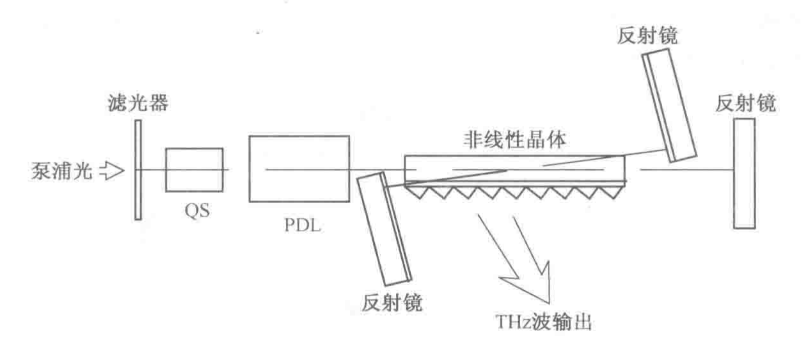


图 7.4 光参量产生太赫兹辐射的构造示意图

4) 太赫兹量子级联激光器

太赫兹量子级联激光器是指利用电子在不同子带间的跃迁来辐射出 THz 光子的单极器件，是一种只有电子参与的单极型激光器，与空穴输运无关；它的辐射波长取决于量子阱两个激发态之间的能量差，与半导体材料的能隙无关；采用量子级联的结构，由上百个重复的周期组成，电子在每个周期内重复释放光子。量子级联激光的每个周期可分为三部分，即注入区、有源区和弛豫区。注入区连接上下两个周期，把电子从上一个周期注入下一个周期，电子在有源区内辐射出光子，同时从高能级跃迁到低能级，最后电子在弛豫区内被抽取并注入下一个周期中，重复以上过程，这样一个电子就能辐射出多个光子，提高了器件的输出功率。如图 7.5 所示。

量子级联激光器从根本上改变了常规半导体激光器通过半导体材料导带中电子和价带中空穴的复合来实现辐射的机理。太赫兹量子级联激光器具有窄带和连续可调的特点，还具有体积小、能耗低、便于集成等优点，为实现高功率、便携式可调谐的太赫兹成像提供了很有前途的太赫兹辐射源。



5）自由电子太赫兹激光器

自由电子激光器是一种采用自由电子束作为工作物质转化为光子辐射的激光器，是把相对论电子束的动能转变成相干辐射能的装置，不同于普通激光器，是原子、分子或离子的束缚电子能级间的跃迁产生辐射。自由电子太赫兹激光器通过将虚电子束发生器产生的大量同步电子经加速器加速至接近光速成为相对论电子时，送入并通过一个磁场（或电场）周期变化的波荡器，强迫其振荡产生相干辐射，交变电子变成光子形成激光束发射出去。如图 7.6 所示。

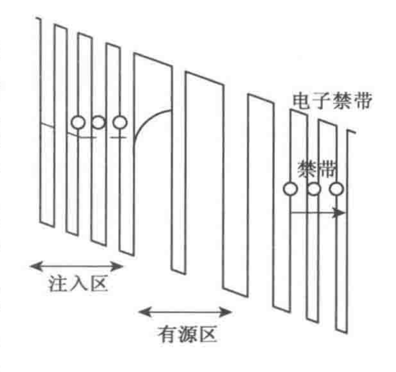


图 7.5　量子级联激光器产生太赫兹波的能级示意图

自由电子激光器有许多特点：

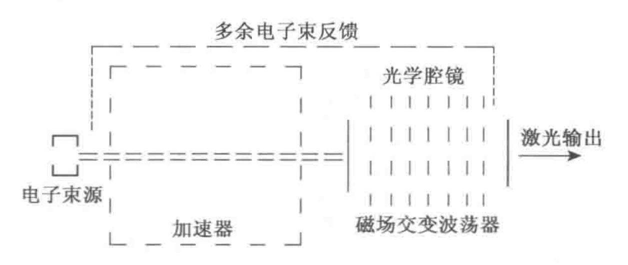


图 7.6　自由电子激光器产生太赫兹激光的示意图

（1）输出的激光波长可从厘米波到真空紫外线，甚至到 X 光波段的相当宽范围内连续调谐。所以，自由电子激光器可制成连续可调的太赫兹源。

（2）由于自由电子激光器的工作物质是电子束本身，并不是固体、液体或气体等物质，不会出现自聚焦、自击穿等非线性光学损伤现象，只要电子能量足够大，就可以获得极高的功率输出，在军事、科研等领域应用极广。

（3）具有非常高的能量转换效率，理论上可达 50%。

（4）由于需要加速器使电子束加速至接近光速，加速电压高达 40 万 V 以上，造成其体积庞大，应用受限。

（5）随着技术发展，体积缩小的小型自由电子太赫兹激光器能为远程人物目标快速透视安检、连续成像提供有效的太赫兹辐射照明。

6）亚毫米波太赫兹器件

运用精细加工技术，将微波与毫米波的技术设计成亚毫米波器件产生 THz 电磁波器件，出现了相对廉价、功率较大的波导谐振腔太赫兹源，这些技术的突破主要是解决了以下几个关键技术问题，使微波拓展到亚毫米波进入太赫兹领域应用：





(1) 波导谐振腔的波长取决于高频结构几何尺寸，造成毫米波段的波导、谐振腔和慢波结构的尺寸变得很小，从而加工困难。

(2) 相互作用空间体积趋小，限制了功率容量。

(3) 阴极电子束过小的要求难以达到。

(4) 经典波导结构在亚毫米波段功率和效率会大幅下降。

不用传统的微波波导结构，通过新设计思想开发了耿氏二极管、绕射辐射振荡器(奥罗管)和回旋管产生亚毫米波。这些器件主要产生低频太赫兹源，可以加倍频器提高亚毫米波频率，但功率成倍减小。

耿氏二极管是一种高频率二极管，它只由 N 型杂质半导体材料组成。耿氏二极管具有三个区域：两端是 N 型重掺杂区，介于两者中间的是一层轻掺杂的薄层。当电压施加在耿氏二极管的两端时，中央薄层处的电梯度最大。由于在导体材料中，电流与电压成正比，将会产生导电性。最终，中央薄层处会产生较高的电场值，从而得到较高的电阻，阻止导电性的进一步增加，电流会开始下降。这意味着耿氏二极管具有负阻效应。利用负微分电阻性质与中间层的时间特性，可以让直流电流通过耿氏二极管时形成一个弛豫振荡器。在效果上，耿氏二极管中的负微分电阻会抵消部分真实存在的正阻值，这样就可以使电路等效成一个“零电阻”的电路，从而获得无穷振荡。振荡频率部分取决于耿氏二极管的中间层，不过也可以通过改变其他外部因素来改变振荡频率。通过不同材料和改变共振腔的波导参数能控制频率。用砷化镓材料制造的耿氏二极管可以得到 200 GHz 的频率，而氮化镓的耿氏二极管可以获得高达 3 THz 的频率。图 7.7 是 20 mW 耿氏二极管 THz 源的照片，目前对 0.1 THz 的耿氏二极管进行二级倍频能实现 0.38 THz 实用太赫兹射线输出。

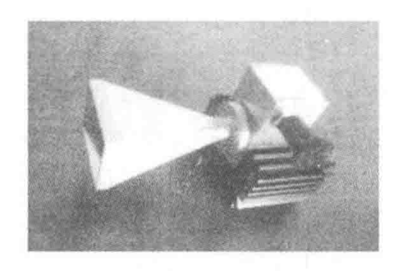


图 7.7　20 mW 的 0.1 THz 耿氏二极管

奥罗管是采用史密斯-巴塞尔效应，即将电子束沿光栅运动会产生电磁波的绕射辐射，这是准光学谐振腔技术的开放式谐振器，工作波长可在毫米波和太赫兹波段。当自由电子在光栅上方运动时，不管是否匀速运动都会辐射出电磁波，电磁波波长 λ 取决于电子速度 v、观察的辐射角 φ_n 和光栅周期 L，它们之间的关系式为：

$$\lambda = 2L/[n(1/\beta - \cos\varphi_n)] \quad (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{7-1}$$

式中：$\beta = v/c$，c 为光速。当电子束通过周期性光栅表面自发辐射出非相干的电磁波，加上平面反射镜与周期性光栅构成准光学开放式谐振系统，经过谐振腔调制后的电磁波将是稳定的相干辐射。电子束的速度与沿光栅表面传播的电磁波的相速

同步时，谐振腔工作状态最佳，在谐振腔中激励起电磁振荡，经谐振腔反馈到电子束中，电子束在纵向高频场作用下产生群聚，又与高频场达成有效的纯能量交换。如图 7.8 所示。一般设计的奥罗管机械调谐频率在 0.1～1 THz，连续波功率在0.1 W到数十瓦之间，脉冲功率可达 10 kW 以上。奥罗管的优点有谐振腔尺寸不再受波长的限制，利用常规电子束将能在毫米波和 THz 波段提供起振电流和工作所需电流，工作频率在宽频带内连续可调等，是一种很有前途的宽频带的中小功率毫米波和 THz 波器件。

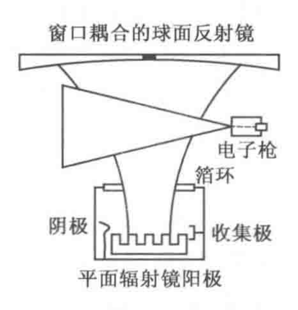


图 7.8 奥罗管产生太赫兹辐射的示意图

电子回旋管太赫兹源是属于量子微波的真空电子管。它是加速的自由电子在外加场的减速振荡作用下变成 THz 电磁波发射，采用制作相对方便的开放式波导和开放式谐振腔，人为设定自由电子能级间距的本征频率，受激辐射波长连续可调。由于采用了强流高能电子束，一个电子能辐射大量量子，回旋管可获得很高的效率和很强的辐射功率。

回旋管的结构形式如图 7.9 所示。它主要由电子枪、加速区、振荡区、输出结构和磁场线圈等组成。回旋管依靠电子枪产生有足够能量和电流密度的电子束，进入加速区，在加速场作用下达到很高速度，冲入截面增大的圆波导受外部磁场作用减速振荡，线圈产生良好的磁场空间分布，形成加速区的主磁场和振荡区的副磁场，电子束得到较大的横向能量和速度一致性，高速电子束在此产生调制振荡，形成光量子，到腔颈的后端构成功率辐射的衍射输出孔径，由收集极和输出窗等构成的输出结构驱使光量子发射实现太赫兹波输出。

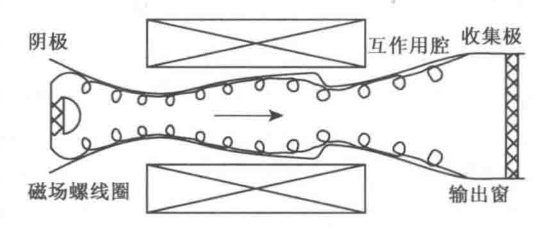


图 7.9 回旋管产生太赫兹输出的示意图

7.2.2 太赫兹波的探测

1）光电导 THz 波取样

光电导取样检测是光电导产生 THz 辐射的逆过程，将 Si 或 GaAs 薄层作为工作介质制在透明基片上，除了探测的 THz 波脉冲，需用另一个与 THz 脉冲时间相关的取样脉冲在光导层中产生自由载流子，当自由空间中传播的 THz 波辐射场同时到达时，即可驱动这些载流子产生正比于 THz 瞬间电场的光电流。通过记录取样脉冲和 THz 脉冲在不同时间延迟下产生的光电流，获得 THz 脉冲电场的时





间波形。

如图 7.10 所示，当 THz 信号脉冲照射在光电导取样天线两金属电极间的半导体表面，半导体中激发出自由载流子，使光导隙处于导通状态。同时共线的太赫兹脉冲入射到光导隙使两电极间加了偏置电场，以此驱动载流子运动。探测器读取电极间太赫兹电场驱动的信号电流，获得 THz 频谱幅值信号。在半导体、金属电极和电流探测器形成的回路中产生信号脉冲电流大小为：

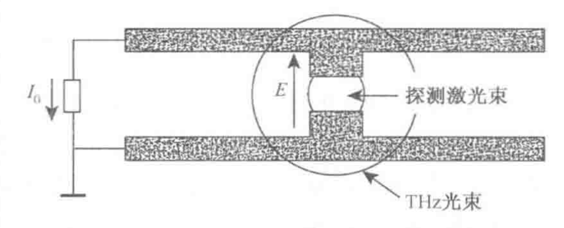


图 7.10 光电导取样探测太赫兹波

$$I(t) = euE(t) \tag{7-2}$$

式中：e 为电子电荷；u 为电子的迁移率；$E(t)$ 为偏置电场的场强。通过改变太赫兹脉冲与探测脉冲之间的延迟时间，就可以取样到 THz 的时间波形。这种方法信噪比高，但自由载流子的寿命时间短，影响到它的时间分辨率，所探测带宽较窄，一般探测 2 THz 以下。现在，采用低温生长的砷化镓作为天线材料，利用持续时间为 15 fs 的超快激光脉冲，可使探测带宽达到 40 THz。

2）电光取样 THz 波检测

电光取样检测是基于电光效应的非线性光学过程，是光整流 THz 辐射的逆过程。当 THz 波照射电光晶体时，会有瞬间电场产生，改变了电光晶体的折射率，发生各向异性(如双折射)。当探测光和 THz 脉冲同时通过电光晶体时，THz 脉冲电场大小导致的晶体折射率改变将使探测光的偏振态发生变化，与两个偏振分量光强之差成正比。它的原理如图 7.11 所示。

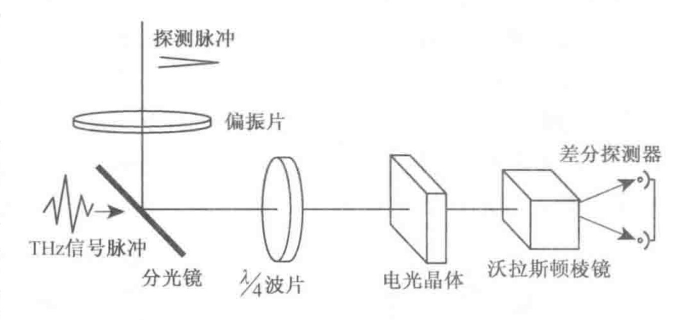
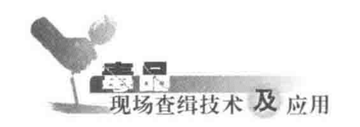


图 7.11 电光取样平衡检测太赫兹波形

探测光的偏振测量有两种方法：平衡测量法和消光测量法。常用的平衡测量法是在没有太赫兹电场时线偏振的探测光先经过 $\lambda/4$ 波片后将其转化成圆偏振，然后沃拉斯顿棱镜将该圆偏振光分成等值的两个互相垂直的偏振分量。无 THz 波作用时，用差分探测器测量两个偏振分量光强之差为零，当出现 THz 波作用，



THz 电场就会引起探测光的相位延迟，破坏平衡，差分探测器测量信号不为零，两个偏振分量光强之差正比于此时的太赫兹电场。差分探测器的信号大小为：

$$S = \frac{1}{4} I_0 \ (\Gamma + \Gamma_0)^2 \sin 2\varphi \tag{7-3}$$

式中：I_0 为探测光的强度；Γ 为探测光在探测光路中的相位延迟；Γ_0 为晶体双折射性质导致的探测光相位延迟；φ 为太赫兹电场的偏振方向和折射率椭球长轴之间的夹角。改变探测光脉冲和 THz 信号脉冲之间的时间延迟，扫描检测探测光在晶体中发生的偏振态变化就可获得 THz 信号脉冲电场的时域波形。由于太赫兹信号波形平衡测量灵敏度高，在 THz 时域光谱测量和太赫兹成像技术中普遍应用。采用感生的碰撞场离化机制，能实现 37 THz 的带宽探测，制成时控电光取样宽带探测器。

3）啁啾脉冲 THz 波检测

逐点采集 THz 时域波形存在获取时间太长的问题，可采取对整个时域波形进行扫描获取，以 CCD 器件为探测器对波形进行高速采集，这种方法称为啁啾脉冲检测方法，可实现单脉冲成像。由于单脉冲检测技术不需要时间延迟，只需一个激光脉冲就能完成对 THz 脉冲时域波形的测量，所以该技术极大地提高了太赫兹时域光谱测量的速度。单脉冲测量太赫兹时域波形有啁啾展宽测量和空间展宽测量两种主要形式，即 THz 脉冲波形的时间轴由探测激光脉冲的频谱表示或由探测激光脉冲在空间的分布表示。

图 7.12 是利用啁啾展宽测量太赫兹时域波形的系统图。探测光先经过一对光栅组成的啁啾展宽器，当发生光栅对的色散效应时，激光脉冲的不同频率成分在时间上发生偏离，从而使飞秒脉冲展宽。而且，由于光栅的负啁啾效应，脉冲的短波部分会超前于长波部分。当展宽后的探测光脉冲与太赫兹脉冲在探测晶体中相遇时，啁啾脉冲的不同波长极化分量会被 THz 脉冲场的不同部分所旋转，而旋转的角度和方向则正比于太赫兹场的强度和极性，这样该时刻的太赫兹电场强度被

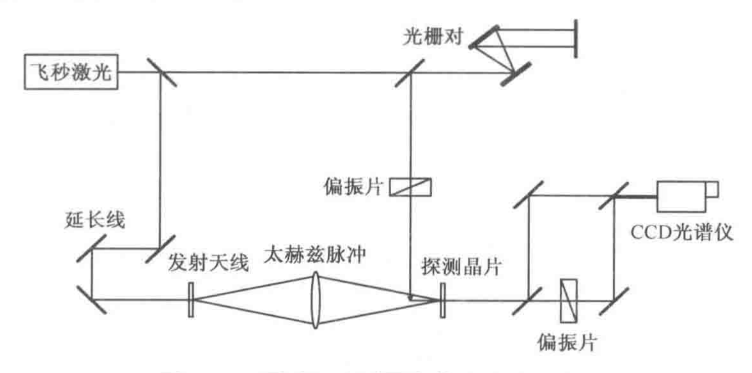


图 7.12　啁啾展宽测量太赫兹脉冲示意图



记录在探测光脉冲中。因为探测光脉冲的时域展宽是沿其光谱展开的，THz 波形被记录在探测光光谱中：经过检偏器的探测光被引入光谱仪，并利用 CCD 相机将其频谱记录下来。对比有无太赫兹调制下的光谱，它们的差值正比于太赫兹电场。

啁啾脉冲测量技术的并行取样特性是单脉冲性、超快测量速度，使它可用于传统取样技术不能使用的场合。可能的应用包括不可重复事件的研究，非 THz 信号的时间-空间成像，其他非同步现象和非线性效应等。但此方法与取样技术相比，信噪比要低许多，光谱分辨率和成像质量也要低。

4）测辐射热计和热释电太赫兹辐射面阵探测

测辐射热计是远红外测热辐射的广谱探测器，利用热敏电阻对热辐射的阻值变化测辐射强度，进行连续太赫兹信号的探测。为了提高测量阻值微弱变化的灵敏度，可采用电桥法将热敏电阻置于电桥中测太赫兹辐射。虽然在常温下也能工作，但为了提高探测远红外辐射灵敏度，需将测热探测器置于极低温度下减小背景，往往在液氦 4.2 K 以下温度中工作，并可将 THz 波分为两束，分别经过迈克尔逊干涉仪的两肩照射到测热探测器上，由于两束 THz 波发生干涉，调整两路 THz 波的光程差时就会测得 THz 的自相关信号。当两路 THz 波不同时到达测热探测器时，探测器接收到一直流背景，当两路 THz 波光程接近到使 THz 脉冲交叠时发生相干，可测得太赫兹信号波形。该方法由于利用两束波直接干涉，因此其时间分辨率不受其他因素影响，仅仅决定于延迟线的精度。但是自相干并不能真实反映波形，所以该方法必须通过解卷积运算才能得到真正的太赫兹信号。

热释电远红外热电探测器能在平常温度下探测到 THz 辐射，常用的钽酸锂晶体在温度变化时在其两端产生电势差，热信号和远红外的 THz 波信号能转变成电信号，图 7.13是其工作原理图。经过标定的热释电器件作 THz 辐射功率的绝对测量和连续测量，这种热释电效应在晶体温度达到平衡后，此电势差会被体内电荷的重新分布而抵消掉，所以只能测脉冲辐射或被调制的连续平稳辐射信号。但热释电材料在 THz 波段响应率较低、动态范围小，需采取措施提高灵敏度。传感器减薄是有效的方法，通过减薄至 4 μm，达到 4 μA/W 的电流响应率。由于热释电器件可制成二维排列的面阵传感器，可进行太赫兹波主动照明连续成像，作为一种太赫兹摄像机的图像传感器，在 THz 频域探测中得到大力发展。

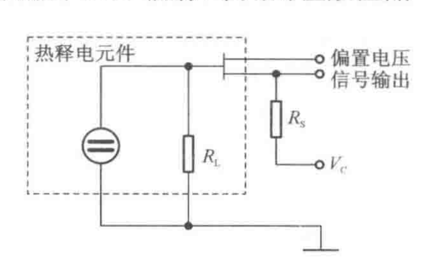


图 7.13 热释电探测的等效电路原理图

5）其他太赫兹探测器

肖特基二极管太赫兹探测器是一种低功耗、超高速半导体检测器件，可通过外



差式探测太赫兹辐射。它是通过加一个本征 THz 振荡源与待测信号混合,对信号频率进行转换,然后再放大测量转换后的低频信号。肖特基二极管的工作频率可在 0.6 THz 以上,带宽约为 50 GHz 的窄带,适合制成小型集成化的单点、线阵或面阵探测器,在毒品探测和太赫兹摄像机中能得到应用。

超导太赫兹探测器也是一种外差式探测太赫兹辐射,它是以光子辅助隧穿机制为理论依据,是灵敏度很高的超导混频技术,一种低噪声的探测技术,目前它能探测 0.1～1.2 THz 频段。

7.2.3 飞秒激光的物理特性和实现技术

从太赫兹电磁波产生的各种方法看到,许多 THz 波辐射是依靠超快的飞秒激光激发半导体材料、非线性晶体,甚至激发空气而产生 THz 波的,因此飞秒激光的特殊物理特性有着重要的作用。

飞秒激光是超短脉冲,在 1 fs 脉冲间隔内光场振动只有几个周期,光仅走 0.03 mm,而峰值功率很高,飞秒激光与物质相互作用出现新的物理现象,是太赫兹射线产生的主要泵浦源之一。通常用飞秒激光激发太赫兹脉冲进行物质的时域特性研究,特别是应用于高信噪比的层析时域光谱物质分析和太赫兹扫描物体成像。

产生飞秒激光需要激光锁模技术和负色散补偿技术,可通过钛宝石非线性晶体等作为增益介质和饱和吸收介质在 KL 锁模技术下将泵浦激光变成飞秒激光。钛宝石晶体棒相当于一个中心折射率小、边缘折射率大的自聚焦透镜,作为饱和吸收体的钛宝石在飞秒激光光路中既作为激光增益介质又作为被动锁模过程中的饱和吸收介质。它锁模的激光脉宽反比于激光介质的光谱宽度,达飞秒量级,吸收饱和的弛豫时间远短于光在腔内往返一周所需时间,只有幅度高的尖峰脉冲能通过并得到增益放大,其他被吸收掉,使脉冲前后沿被削得越来越陡,峰值急剧增大,脉冲被整形成脉宽更窄,峰值更高,实现锁模,最终得到周期为 $2L/C$、脉宽为 $1/\Delta v$ 的尖脉冲序列(L 为激光器腔长,C 为光速,Δv 为钛宝石谱线宽度)。但由于存在群速度色散和自相位调制展宽现象影响脉宽,要在腔内光路中加入以布氏角度入射的负色散补偿棱镜组进行脉冲变窄的校正。图 7.14 是钛宝石飞秒激光光路图。

新型的飞秒光纤激光器以其结构紧凑、可靠性高、免维护和较高的成本效益优势得到重视,通过脉宽进一步压缩和光谱整形技术使光纤飞秒激光器的脉宽接近钛蓝宝石飞秒激光器,以获得更广泛的应用。



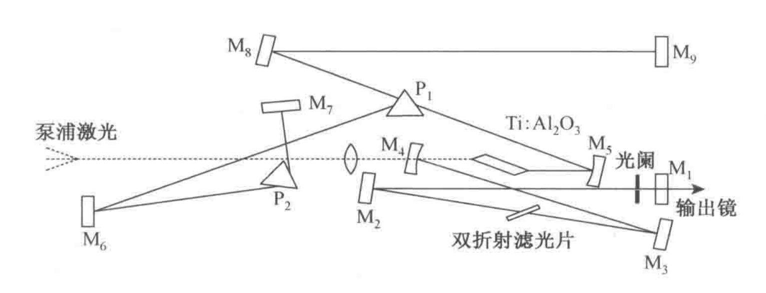


图 7.14 自锁模钛宝石飞秒激光光路图

7.3 太赫兹时域物质分析和时域光谱成像

利用大占空比超快激光脉冲产生的太赫兹脉冲射线照射物体,将太赫兹测试信号与相干的探测光通过电光或光电取样测试获得物体的多种信息。由于太赫兹辐射的一些独特性质,使太赫兹时域光谱相干测量技术具有下列特性:

(1) 对平缓的黑体辐射测量敏感度不高,如果小于 3 THz 时,测量信噪比可高达 10^4,远高于傅里叶变换红外光谱技术,其稳定性也非常好。相对于热辐射探测,时控探测通过相干的取样测量技术抑制本征热背景噪声,信噪比极高。

(2) 可有效探测被测物在 THz 波段的物理和化学信息,可用于定性的鉴别感知,是一种无损探测的方法。

(3) 可以方便、快捷地得到如电介质材料、半导体材料、气体分子、生物大分子(蛋白质、DNA 等)以及超导材料等多种材料的振幅和相位信息。

(4) 在导电材料中,太赫兹辐射可以直接反映载流子的信息,太赫兹时域光谱非接触式测量比基于 Hall 效应进行的材料分析鉴定更方便。

(5) 根据太赫兹辐射的瞬态性,利用太赫兹时域光谱技术可以进行时间分辨的测量。

太赫兹时域光谱技术还具有很多优点,如宽带宽、探测灵敏度高以及能在室温下稳定工作,可以广泛用于各种样品的探测等,得到 THz 电场强度随时间的变化幅值,度量 THz 电场的频域光谱,获得 THz 电场相位变化的信息。

太赫兹时域光谱测量系统可分为透射式、反射式、差分式、椭偏式等,主要由超快脉冲(飞秒)激光器、THz 辐射产生装置、相应的 THz 探测装置和时间延迟控制系统组成。最常用的飞秒激光器是钛宝石锁模激光器,它能产生波长在 800 nm 左右的飞秒激光脉冲。太赫兹辐射产生装置常用光导天线和光整流两种方法,相应探测方法也主要是光导取样和电光取样两者中选用一种。通过延迟线装置产生

的光程差，进行相关性测量以得到 THz 脉冲电场的时间波形、幅度与相位值。

透射式时域测量系统如图 7.15 所示。飞秒激光器产生的激光脉冲经过分束镜后被分为泵浦脉冲和探测脉冲二束激光，泵浦脉冲激光照射非线性的碲化锌晶体等，激发 THz 发射元件产生 THz 电磁波，这个 THz 发射元件可采用光整流的非线性晶体或光电导的偶极天线。考虑到 THz 波的周期一般远大于探测光的脉宽，所以探测光脉冲通过的是一个被 THz 电场调制的接收元件，与激发 THz 脉冲方式类似，检测技术也分为两种：一种是使用电光晶体作为 THz 脉冲接收元件，通过晶体 Pockels 效应的 THz 电场对探测光脉冲的偏振状态进行调制；另一种则使用半导体光导天线作为 THz 接收元件，通过探测光在半导体上产生的光电流与 THz 驱动电场成正比的特性，测量 THz 脉冲的瞬间电场。延长线装置通过改变探测光与产生光之间的光程差，使探测光在不同的时刻对 THz 脉冲的电场强度进行取样测量，最后获得 THz 脉冲电场强度的时间波形。对 THz 时间波形进行傅里叶变换，就可以得到在 GHz～THz 频段的被测物吸收太赫兹光谱的振幅谱和相位谱，对应获得被测样品的介电常数、吸收系数和载流子浓度等物理数值，进行材料的分析鉴定和多信息量的快速点测量。

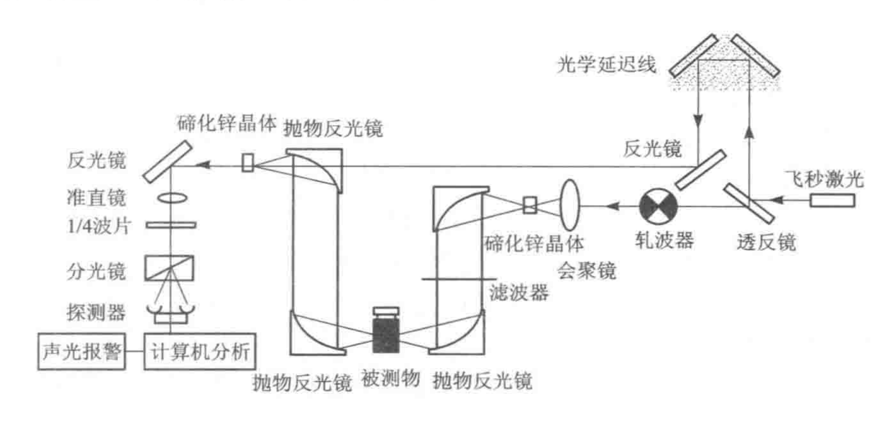


图 7.15　透射式时域太赫兹光谱测量系统

反射式时域太赫兹光谱测量技术也是重要的时域探测方法，对于较厚的样品或测试介质吸收特强时(例如人体或高掺杂载流子的半导体等对象)不能用透射方式进行 THz 测量，需要使用反射式探测方式。典型的反射式时域测量系统如图 7.16 所示，超快脉冲激光经分光镜被分为两束：一束光是激发 THz 发射元件和光学器件产生 THz 射线，被测样品放在第二个离轴抛物面的焦点处，由样品表面反射回来的太赫兹波又经过两个抛物面镜的收集打在探测器件上；另一束作为探测光与 THz 脉冲汇合后共线通过 THz 探测元件。因为 THz 波的周期通常远大于



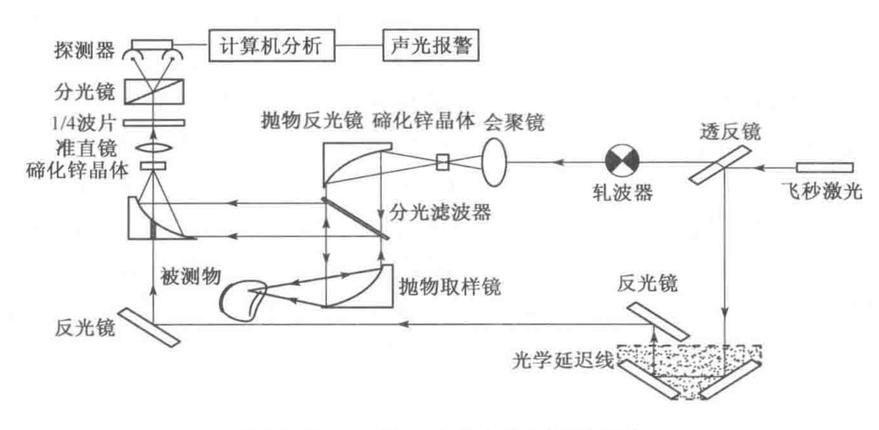


图 7.16　反射式时域太赫兹探测系统

探测光的脉宽，经过延迟装置改变了探测光与产生光的光程差，探测光在不同时刻对 THz 脉冲的电场强度进行取样测量，探测元件得到被 THz 电场调制的时间波形；再经过对 THz 时间波形进行傅里叶变换，得到样品在 GHz—THz 频段的振幅谱和相位谱，从而反映出样品的材料变化和性质。由于光程对相位等测量的影响，这种方式在技术上要求扫描参考信号时样品位置应放上与样品的表面结构基本一致并与样品位置严格复位的 THz 反射镜，因此反射式时域 THz 测量系统制作难度较大。

太赫兹时域光谱技术一般都使用锁相放大技术来提高测量信噪比，通过锁相放大技术使测量的信号以一定的斩波频率被调制。锁相放大器仅测量与信号同频率且同相位的输入，大量的噪声由于频率相位的不同而被屏蔽在测量外，所以这种技术可极大地压制测量噪声。在时域测量中，锁相放大技术可有效压制探测光携带的背景噪声，但它对太赫兹脉冲自身携带的噪声不能很好地消除。如果被测物体是薄膜等，对太赫兹脉冲的调制度很低，则其对太赫兹脉冲的改变将会被太赫兹本身的噪声所淹没。解决方法是采用双锁相放大器技术加入对被测样品的调制直接测量参考脉冲和信号脉冲之间差异来形成太赫兹差异光谱（DTDS），从而有效地测量薄膜样品的光谱。

下面介绍太赫兹成像技术。太赫兹成像技术可分为时域扫描成像技术和频域连续波 THz 摄像技术，两者分别具有精细与快速两种不同的特点。

太赫兹时域光谱成像技术（THz-TDS）是一种逐点扫描的相干探测成像技术，利用 THz 脉冲丰富的时域特性进行脉冲扫描照射和接收，获得信息丰富的二维甚至三维的物体图像和成分分析。该技术是以飞秒激光通过光电导天线方式产生和探测太赫兹波，还有通过电光晶体、丹倍尔电场产生和探测的逐点扫描成像，激光在非线性晶体转换中产生宽波段 THz 脉冲，通过时域信息处理和扫描等成像方式

获得二维或三维的物质分布与定性探测，具有小型、高效、大信息量、高信噪比、可在室温下工作等特点，是太赫兹毒品查缉技术的一个重要方向。

我们把被检物放置在一个计算机控制的 X、Y 轴二维精密平移平台上作经纬方向依次移动，测量物品介质特性与透过率，获得物品成分的分布图像（如图7.17），或者把太赫兹探测成像仪放在计算机控制的二维移动平台上对站立的人及大型物体进行二维扫描探测成像。现在的研究方向在于加快扫描测量时间，通过阵列探测器多点扫描测量减少成像时间，还通过关联算法研究，将渐变的成像孔径变化对应的测量结果曲线换算成区域的参数分布，或者一定规律的测量过程能快速关联出几倍的图像信息量来进行快速成像。

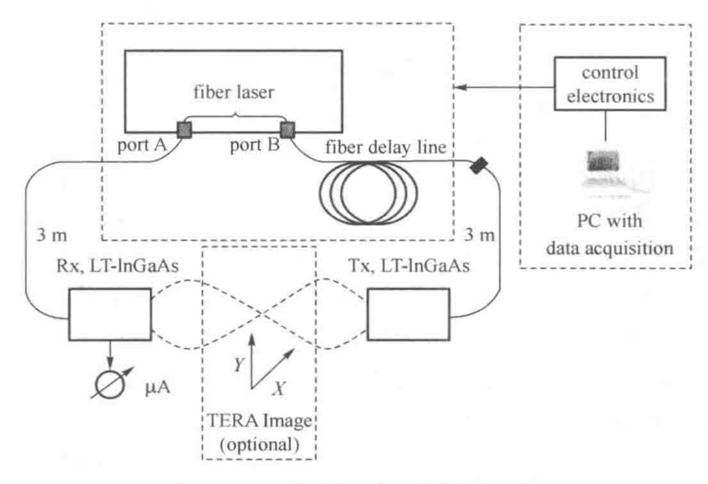


图 7.17　时域太赫兹透视成像系统

在实际的缉毒和安检中需要使用反射式逐点扫描成像。由于水对太赫兹的强烈吸收，致使太赫兹射线不能穿透人体等含水分物质，太赫兹波在活细胞组织或皮肤上的透视深度仅几百微米，所以对于分析含水物体表面及探测行人衣服中的毒品等需采用反射式成像方式。脉冲 THz 时域反射成像探测技术包含扫描物体对 THz 波反射率测量成像和探测飞行时间变化的相位测量成像，结合太赫兹光谱分析能得到被探测人、物的形状，通过不同材料透反率差异、物质特征太赫兹吸收谱的获取比对等进行人、物太赫兹违禁品检查。

图 7.18 所示是一种反射式太赫兹成像系统的典型装置。图中，BWO 是反波振荡器（Backward Wave Oscillator）。在该系统中，太赫兹光以近乎 90°的入射角被聚焦在样品

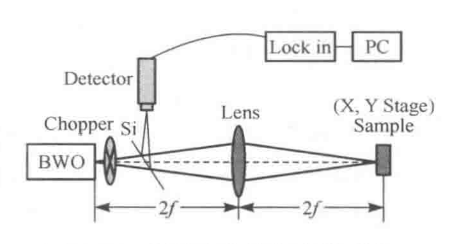


图 7.18　反射式太赫兹成像系统



上，然后又被反射回来，这样便可以用反射式系统进行飞行时间的测量。太赫兹飞行时间成像类似于光学相干层析成像技术，它是利用宽带辐射源来达到深度分辨率的目的，其中的深度分辨率则是由光源的相干长度决定的，相干长度与它的脉宽有关，脉宽仅几百飞秒，太赫兹脉冲是单周期的电磁波，它对相位变化非常灵敏，比较测量它的自相关作用的峰值强度，可以很精确地测量太赫兹电场的零交叉信号，还可精确测得样品的折射率变化和深度变化信息。对于太赫兹成像，由于大多物质的介电常数没有太大的不同，不需要进行折射率匹配。

近年来，随着元器件和技术方面的进步，时域扫描成像取得了一定的进展。THz 脉冲细束激光通过镜头准直会聚射在待测人或样品上，由计算机控制二维扫描的线性步进平台进行聚焦在样品上的二维精确平移或“S”形伪随机大幅移动，THz 探测器同步测出每点透过或反射的光强、相位、时间延时和复介电常数空间分布等信息数据，对时域谱作傅里叶变换得到每点的太赫兹频谱响应，经计算机数字处理组建出多信息二维图像。当 THz 光束焦点在轴上逐步深入，三维测试所有焦点信息可组建立体 THz 图像。优点是脉冲峰值功率高和探测器的自然时间选通作用，系统信噪比高达 75 dB，这种时域方式成像分辨率和灵敏度高、动态范围大、功耗低，在脉冲照射下拍摄距离可达几十米，可多信息立体分析。缺点是 THz 脉冲射线成像平移步幅小于分辨率，大面积扫描成像时间长，有时长达几十分钟，不适合在出入口对人快速安检拍摄。现在第四代 THz 成像仪解决了静态光学传送限制，用近红外超快激光脉冲通过光纤耦合，小型平台集成了可互换的超快激光器，高分辨率高速波形扫描仪，功能强大的计算机光路控制与数据采集系统，多元传感器头、多通道阵列快速测量和微型永久校准的 THz 发射与接收模块，使系统朝小型远距离高速成像的实用化方向发展。时域成像探测采用单元或多元 THz 传感器，多元 THz 传感器需有多路信道通道或传感器的快速电扫描信号输出结构。时域成像探测的技术应用受制于以下参数：THz 射线的强弱与探测灵敏度、射线辐射角与传感器元数、脉冲周期与步进时间、成像面积与探测频率。这些参数最终共同决定了成像探测时间和分辨率。

7.4　太赫兹频域透视成像和近场成像

采用焦平面阵列传感器方式的快速 THz 透视摄像是缉毒探查的新方法，对人安全的 THz 射线主动照射探查对象，用面阵太赫兹传感器能快速清晰地拍摄对象表面的穿透或反射的能量发布图像，通过物品形状和密度图像能发现衣袋、非金属箱包等内部隐藏的枪械刀具等危险物和毒品、炸药等违禁品。这种频域方式的 THz 探测成像有采用镀膜 THz 增强的超远红外焦面阵列太赫兹摄像机，太赫兹

传感器像素高达640×480，响应范围为0.1～30 THz，背景噪声在0.1 THz处约为50 μW/cm²，不需要低温制冷工作，在聚乙烯光学透射物镜或抛物面光学反射物镜汇聚成像下，能够对物体进行高波段太赫兹波清晰摄像，而低波段太赫兹波成像受到衍射斑的影响，使摄像分辨率受到局限。另一种面阵太赫兹摄像机采用太赫兹热释电面阵传感器，可将 $LiNbO_3$ 晶体减薄至 4 μm 厚，产生明显的辐射感应灵敏度，排列成面阵，将帧信号读出，可在太赫兹光学镜头成像下拍摄动态的太赫兹能量发布图像。高灵敏度的面阵太赫兹摄像机可采用液氦深度制冷的微辐射传感器阵列，感应出大孔径太赫兹成像镜头像面微弱的 THz 能量分布图像信号，通过 DSP 视频通道的信号放大处理和软件的图像增强处理，太赫兹摄像系统能够被动对物体自身的 THz 波段辐射能量分布摄像，或通过主动对物体进行 THz 波段射线照射使太赫兹摄像机拍摄物体反射或穿透的太赫兹波能量分布图像。图7.19为面阵 THz 摄像机的物品透视摄像系统图。由于焦平面探测器的像素尺寸小，实施成像探测的太赫兹波频率高低波段所产生的衍射斑大小会明显影响太赫兹成像探测的精细程度，低波段 0.1 THz 射线衍射斑直径约 3 mm，拍摄的图像只能分辨数毫米粗的物体线条，而应用高波段太赫兹摄像能获得分辨率0.1 mm左右的清晰照片，但低波段 THz 射线的穿透性较高波段射线好许多。

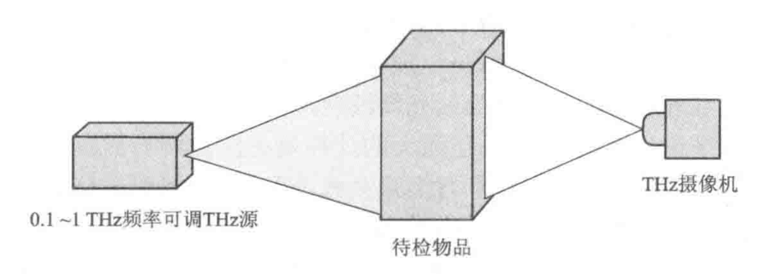


图 7.19　面阵 THz 摄像机透视摄像系统

太赫兹频域透视成像能透视拍摄衣服内或非金属箱中的物品，但因金属反射和水的强吸收，拍摄金属中或人体内的物体还需要综合其他技术。由于连续或脉冲 THz 射线平均能量低，传感器为达到足够灵敏度与信噪比在液氦超低温下工作，存在图像层次少、易受背景干扰、昂贵庞大等问题。新的超薄钽酸锂薄膜远红外传感器通过采用较高的电压源和 DSP 图像处理器能在 77 K 液氮和常温等更高温度中达到 THz 摄像的积分灵敏度要求。研究高低波段的高效大功率 THz 源和提高 THz 焦面阵列传感器的快速探测灵敏度，完善 THz 图像滤波、识别和成像技术，使快速 THz 摄像朝低成本、室温、高清晰度方向努力，以适应复杂的缉毒现场要求。

介绍一种典型的频域太赫兹摄像方法。这种方法中太赫兹源采用二波长相差大约 10 nm 的 CO_2 连续激光器组或双谱线小型半导体激光器，光泵非线性晶体差



频输出，以参量方式差频发射连续的 THz 射线照射被测人、物，经镜头聚焦用面阵摄像机摄取反射或透射的 THz 图像，得到各种物体不同吸收所呈图案。这种方法采用光泵参量 THz 发射源与薄膜面阵太赫兹快速成像机制。该方法成像速度快，清晰度高，成本比飞秒激光逐点扫描成像方式低许多。

在 THz 发射源的选择上，用 70 瓦 905 nm 脉冲半导体激光器泵浦 Nd:YAG 晶体得到 1 064 nm 脉冲输出，经过调 Q 输出形成脉宽为 150 ns、频率为 6 kHz、占空比 0.09%的波形；再以此泵浦由 $LiNbO_3$ 非线性晶体构成的参量振荡器以高效的 TPO 方式产生 THz 激光输出。为了提高效率和输出功率，在 $LiNbO_3$ 晶体的侧面刻上特殊形状亚波长光栅使光沿光栅隙运行来增加 THz 波耦合混频发送效率，并设计光波导形状尺寸使太赫兹频率的转换效率最大。此外，采用低温技术可减小 THz 波吸收以提高输出功率，在晶体前方加硅单棱镜和阵列棱镜产生光折返二次泵浦增加耦合输出。在计算出的非线性相位匹配的条件下，采用小角度改变泵浦光入射角，能够得到近 1.1 μm 的闲频光的振荡，获得 1 THz 的脉冲波输出。这种方法的极限输出功率达到较高的瓦级水平，重复频率 300 Hz 左右，满足太赫兹汇集在一个立体角上主动照射摄像的反射助视成像要求。

在 THz 摄像机选择方面，THz 摄像机采用了低温薄膜面阵 THz 传感器，通过自身电子扫描能快速拍摄人、物 THz 画面，能看到人、物轮廓和衣服内的枪械刀具。由于钽酸锂薄膜晶体热释电探测器的发展，依靠 DSP 锁相放大器和软件技术使得面阵 THz 摄像机能测量 50 nW 以上能量，探测分辨率小于 2 nW。热电探测器在 THz 测量中遇到的背景噪声大和灵敏度低的问题，除了增强放大器性能外，还应减薄传感器薄膜厚度以提高输出电流。在上述方法中，信号与温度 、电流响应的关系式为：

$$R_j = P(t)\frac{a}{PC_p d} \tag{7-4}$$

式中：$P(t)$为热电系数；a 为膜层吸收系数；P 为晶体密度；C_p 为比热容；d 为晶体厚度。以此作为研究方向，以硅片作衬底生成钽酸锂薄膜，彻底腐蚀掉硅衬底形成悬空钽酸锂超薄膜结构，减小探测器热传导损耗，提高探测率，探测器电压响应取决于钽酸锂膜层厚度和探测器外接电路参数。为使探测器性能最佳，制成低于 4 μm的超薄 $LiTaO_3$ 或 $LiNbO_3$ 晶体薄膜，使信号电流达到 4 μA/W。另外对探测器进行制冷摄像可降低噪声和提高探测效率，使太赫兹的摄像灵敏度明显提高。采用太赫兹波段拍摄目标的人、物 THz 画面，可以安全地贴近目标看到衣服、包袋内的枪械刀具和毒品等违禁品。

研究 THz 波反射成像系统，总体设计的计算公式是根据系统的显示信噪比大



于眼睛的阈值视觉信噪比这一要求，可得太赫兹摄像仪的极限鉴别力公式：

$$N_{\mathrm{th}} = \frac{bCK_{\mathrm{v}}AE_1(t\Delta)^{\frac{1}{2}}R_{\mathrm{sq}}(N)}{I_{\mathrm{pa}}e_{\mathrm{v}}e_{\mathrm{n}}} \tag{7-5}$$

式中：N_{th}为系统鉴别力调制传递函数；b 为鉴别力系数；C 为物体对比度；K_{v} 为积分灵敏度；A 为象元面积；E_1 为 THz 辐照度；t 为人眼积累时间；Δ 为视频带宽；$R_{\mathrm{sq}}(N)$为探测器方波响应函数；I_{pa}为暗电流；$e_{\mathrm{v}}e_{\mathrm{n}}$ 为扫描效率。上式中的 THz 射线辐照度 E_1 由探测器靶面照度公式决定：

$$E_1 = \frac{1}{4}\left(\frac{D}{f}\right)^2 \frac{l}{L^2} p_{物}\ p_{气}\ q\,C^2K \tag{7-6}$$

式中：D 为太赫兹物镜的通光孔径；f 为物镜焦距；I 为目标面 THz 射线轴向辐射强度；L 为拍摄距离；$p_{物}$ 为物镜透过率；$p_{气}$ 为 THz 射线大气透过率；q 为被摄物 THz 反射率；K 为 THz 波匹配系数。

得到 N_{th}后再用目标探测率公式最后确定对于 L 距离 THz 摄像能否发现、识别和看清目标，从而获得 THz 反射式摄像清晰度的理论估算：

$$n = \frac{f\,hN_{\mathrm{th}}}{LH} \tag{7-7}$$

式中：n 为目标分辨率线数；h 为目标高度或宽度；H 为探测靶面高度。

7.5 毒品太赫兹光谱分析

毒品一部分是过去从鸦片和罂粟中提取的海洛因等精神类致幻物质，另一部分是现在通过化学合成制成的 K 粉等新型毒品，大多是一些有机物大分子。由于毒品分子在外界能量的激发下会产生其分子结构的官能团振动或转动及多分子团缀组合振转的能级跃迁，造成光谱吸收和光子散射，很多毒品、毒物、炸药的分子在受到 GHz—THz 频段的射线轰击下产生的转动能级和振动能级间跃迁生成的吸收谱和散射谱位于 THz 波段，用 THz 脉冲波去照射大多数毒品都会在太赫兹频段的各自一些特定波长上产生较强的吸收，其透射和反射的 THz 波中具有显著的光谱特性和各自特征指纹谱，因此可以通过太赫兹光谱测量来检测毒品的存在和确定种类，进一步还可以通过 THz 扫描成像方法来探测发现衣服内、包装内藏掖的毒品等违禁品[23]。

1）毒品的时域 THz 透射光谱

在时域脉冲 THz 波的光谱测量中得到太赫兹脉冲的电场强度的时间波形





$E(t)$，这个间隙振荡的时域波形一般由半个到数个振荡周期组成，时间为几十飞秒到几个皮秒。对 $E(t)$进行傅里叶变换，可得到电磁信号在频域的分布：

$$\widetilde{E}(t) \equiv A(\omega)\exp[-i\Psi(\omega)] = \int E(t)e(-i\omega t)\,\mathrm{d}t \tag{7-8}$$

这个电场强度在频域中是个复数，包含了振幅和相位。太赫兹脉冲具有宽频带的频谱分布，在光谱测量中所使用的太赫兹辐射可以表示成各个频率分量的线性叠加。太赫兹时域光谱的频谱分辨率 δ_ω 决定于其时域波形测量的时间范围 T，而它所覆盖的光谱范围 Ω 则由时域波形测量中所使用的时间分辨率 δ_t 决定：

$$\delta_\omega = \frac{2\pi}{T},\ \Omega = \frac{2\pi}{\delta_t} \tag{7-9}$$

在透射光谱测量中，透过样品之后的太赫兹时域信号波形与参考波形分别进行傅里叶变换得到信号光谱与参考光谱，两者相比可得到样品的吸收系数 a 和样品的折射率 n：

$$a = 1/d\ln(A_r/A_s),\ n = 1 + [\Psi_s(\omega) - [\Psi_r(\omega)]]c/d\omega \tag{7-10}$$

式中：d 为样品厚度，并可通过折射率得到样品的介电常数。A_r 和 A_s 分别表示太赫兹电场在样品的两个界面处的透过率。由上式可知，在忽略菲涅尔损耗的情况下，样品对太赫兹的调制(包括振幅的衰减和相位的延迟)分别决定于复折射率的虚部和实部，样品对太赫兹波衰减的程度可以表示为它的吸收率 a，对于不同的样品，a 可以具有不同的形式，有基于样品厚度的样品质量或浓度的，它还可以分为电场的吸收率和功率的吸收率。

太赫兹时域光谱测量检查毒品时，飞秒激光脉冲作用在毒品上产生了被检物的太赫兹光谱吸收谱，在毒品分子的能级共振位置，太赫兹波的透视光谱中会表现出吸收峰。图 7.20 是摇头丸的太赫兹特征谱图，给出了毒品及其化合物在 0.5～3 THz范围内的吸收谱。在吸收光谱中可以看到，这些化合物在太赫兹波段都存在着丰富的吸收峰。图显示了利用太赫兹时域光谱测量的毒品及其相关化合物在 0.2～3 THz 范围内的透射光谱，可见，这些毒品在低频太赫兹区域也有明显的光谱特征。利用这些特征吸收峰可以使用太赫兹光谱识别毒品，从而

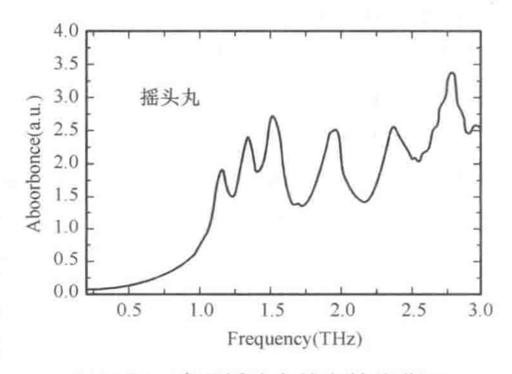


图 7.20　毒品摇头丸的太赫兹谱图

实现对违禁品的探测。

2）毒品太赫兹反射和散射光谱

毒品可以被太赫兹波吸收光谱识别出来，但是在现场检测过程中，往往不能采用透射模式，比如在对旅客进行检测时太赫兹波不能透过旅客身体，只能探测由旅客身体反射回来的太赫兹波，以及对大包的毒品探测也只能测量由毒品反射回来的太赫兹波。在这种情况下，要使用太赫兹波反射光谱来检测毒品的存在。反射光谱又分为镜面反射光谱和漫反射光谱，前者适用于光滑表面对太赫兹波的反射，而后者则适用于粗糙表面。

这样，物质的光谱特性就可以在其反射光谱中的振幅和相位变化中反映出来，可见反射光谱和吸收光谱反映了同样的光谱特征。

除了反射光谱，另一种不需要透过物体而进行光谱测量的技术是散射光谱，散射光谱测量的物体具有细微的结构，比如粉末样品。在太赫兹波进入样品后，被样品的细微结构散射，其中一部分波被反向散射到样品外面并被收集和探测。在以下条件成立的情况下，测量的光谱可以作为散射光谱来处理：首先，样品的镜面反射可以忽略不计；其次，样品的深度可以认为是无限深的，以至于没有波可以通过样品穿透过去；再次，样品是均匀的，照射在样品上的波也是均匀的。物体的漫反射光谱也可以采用同样的方式处理，事实上，散射光谱也被称为漫反射光谱。这种情况下，物质对太赫兹波的散射光谱可以通过 Kubelka-Munk 理论描述出来。

通过对比毒品及其相关化合物在 1～21 THz 之间的散射光谱和透射光谱，比较发现，散射光谱和透射光谱反映了同样的光谱特征，而且，对于某些弱吸收峰，散射光谱显示了更高的灵敏度。物质对于光谱的调制可以表示为物质的有效吸收强度，它是物质的吸收率 a 与其有效作用距离 l 的乘积 al。在透射光谱中，样品的有效吸收强度可以简单地表示为物质的吸收率和样品厚度的乘积，而在散射光谱中，由于样品的散射极大地增长了载波在其中的实际传播长度，而且不同的散射路径其长度也各不相同，因此样品的有效吸收强度需由统计获得。

对比了在散射光谱和透射光谱中样品的有效吸收强度随吸收系数的变化，可见在小吸收系数的情况下，散射光谱具有更加灵敏的响应。

毒品及其相关化合物在太赫兹波段的光谱特征是由于化合物的分子或分子集团的振动造成的，在知道化合物分子结构的基本形状和基本参数后，可以使用密度泛函理论来计算分子的振荡结构。太赫兹辐射的性质决定了其在毒品检测方面具有很大的潜在应用价值。太赫兹波能量低，很多毒品的主要化学成分的分子在转动能级或振动能级间跃迁产生的辐射位于太赫兹波段，因此用太赫兹波去照射这些样品会在特定的频率上产生较强的吸收，形成所谓的“指纹谱”，可以用来检测鉴别不同种类的毒品。比如 MA、MDA 和 MDMA 三种样品在太赫兹波段均有频率



响应，这些吸收峰是其分子结构的体现，可以利用它们对毒品进行较为准确的鉴别。

这种 THz 时域测量技术的宽频带 THz 脉冲射线峰值功率大，使得测量信噪比高、信息量大，经过时间延迟系统后入射到太赫兹辐射产生装置上激发产生太赫兹脉冲和基准的太赫兹脉冲一同共线入射到太赫兹探测装置上，以此来驱动太赫兹探测装置。而后通过控制时间延迟系统来调节泵浦脉冲和探测脉冲之间的时间延迟，最终可以探测出太赫兹脉冲的时域波形，然后通过傅里叶变换就可以得到被测嫌疑物的特征参数。

当物质受到激发光的光子作用会产生物质分子或官能团中内部结构的振动或转动，THz 脉冲的 GHz—THz 宽能谱光子轰击会使毒品大分子基团的骨架作振动、扭转的能量转移反应，以及共振等相互作用，在 THz 波段产生对应可测量的透射与反射光谱吸收特征，相应的一组吸收峰代表了此物质分子的微构造，测量比对此吸收光谱就能进行毒品的定性分析和探测。

3）时域太赫兹探测

大多数商用的时域太赫兹系统都利用超快激光照射施加偏压的光电导天线来产生太赫兹脉冲，所用的激光脉冲的宽度通常小于 0.2 ps。时域太赫兹探测使用类似的、未施加偏压的天线装置。当同时受到太赫兹电场以及超快激光脉冲的辐照时，探测器产生准直流的光电信号。太赫兹接收器的时间快门利用可变光学延迟线进行频扫。太赫兹波形的产生类似于采样示波器，频率一般在 20 Hz～4 kHz 之间。在 THz 辐射方面，飞秒激光器发出的飞秒激光被分束器分成两束，其中一束激光经第一反射镜、光学延迟线和第二反射镜后被聚焦透镜聚焦到光导天线型太赫兹发射器上产生太赫兹波，产生的太赫兹波被第一聚乙烯透镜准直为平行光束照射到待测试样上，透过待测试样后被第二聚乙烯透镜聚焦，被 ITO 导电玻璃反射到碲化锌电光晶体上；另外一束激光经第三反射镜、第四反射镜和起偏器后透射过 ITO 导电玻璃与第一束激光所产生的太赫兹波共线耦合到碲化锌电光晶体上；从碲化锌电光晶体透射出的携带太赫兹波信息的激光经过四分之一波片后被沃拉斯顿棱镜分成偏振方向垂直的两束激光照射到平衡探测器上；平衡探测器的输出信号经锁相放大器后被输入数据处理计算机，进行进一步数据处理；锁相放大器输出信号经高功率放大器放大后为光导天线型太赫兹发射器提供偏置电压；数据处理计算机通过光学延迟线控制装置控制光学延迟线。

7.6 典型太赫兹缉毒安检设备

太赫兹技术在毒品侦查领域具有很大的应用潜力，是未来缉毒有效的分析与

成像探测的主要技术之一。因为 THz 波能穿透许多作为包装用的非金属材质，比如布料、塑料、陶瓷、木材、砖墙等，容易发现藏掖在衣服和包内货物中的毒品，还能穿透肌肤深达几厘米之处通过频率反射探究部分体内的异物。同时 THz 波探测指向性好，能够层析定性分析，探测的信息量大，它的小能量非离子性使它对人没有伤害，适合研制成对人对物的安检缉毒探查仪器。太赫兹技术查缉毒品由太赫兹透射或反射时域波形分析、被测物物理特性分析、可疑物品形状透视或反射成像等手段来实现。将来有效的应用是通过几种技术的综合运用，经过与其他技术的组合，加上未来太赫兹技术自身的发展，如通过更强的 THz 射线与探查微弱信号的灵敏度提高，实现对马口铁罐内、被水隔着的物品的综合定性分析和探测。

将 THz 的透视成像技术应用到行人的快速太赫兹帧频安检透视摄像，能快速发现行人隐藏的违禁物品和凶器。当旅客通过机场时，光线就可能从墙面或地毯下透视过来，这样就能发现身上及鞋底的隐藏物。THz 波所呈图像可与反向散射 X 光成像水平相媲美。其众所周知的广泛采制传输/反射光谱完全可以用作识别诸如爆炸物或毒品的有力武器，如图 7.21 是一款目前先进的面阵 THz 常温摄像机。

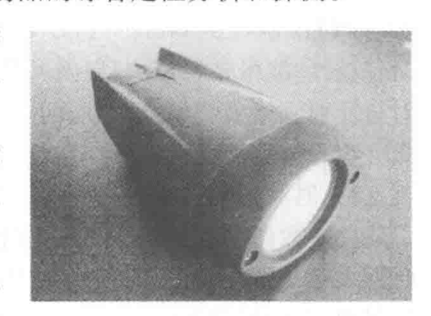


图 7.21　太赫兹面阵摄像机

有许多技术都可以透过布料进行成像，比如 X 光或毫米波等，但是太赫兹却更加精确。当发现可疑之物时，可以直接在成像中去捕获那个特别的像素，并提取其太赫兹特征谱进行比照，然后可以非常精确地确定该物质的构成。

国内外已经大力开展利用太赫兹光谱和成像技术检测违禁品方面的研究，通过太赫兹脉冲成像系统进行了基于形状和物质成分检测违禁品的试点应用，结果表明这是一种很理想的预警检测手段。在实际应用中，太赫兹技术可以探测出邮件、信件夹带的毒品。但是，由于飞秒激光器和太赫兹波探测器价格昂贵，高能太赫兹射线难以生成，这些阻碍了 THz 光谱检测和成像产品的大规模应用推广。为了降低产品的总体价格，我们应当用模块化技术研制通用太赫兹波探测成像模块，提高性能，降低成本，探索新材料新器件，尽快推出实用化的太赫兹光谱毒品检测仪和太赫兹波段摄像机。可以在以下几个方面进行进一步的科学研究，以期降低成本，推进实用化进展：利用高密度聚乙烯材料对 THz 波具有大透射率和折射率的特性研制聚焦准直光学镜头；利用半导体在超快脉冲激发下场畴驱动载流子极高速振荡生成辐射 THz 波；利用高导半导体受 THz 辐射作用沟道内等离子体波振荡形成沟道电荷周期变化这一特性研制 THz 探测场效应管；利用几何结构的局域共振导致 THz 波在金属亚波长分形结构上产生增透这一特性在高透射率的高



阻硅衬底上制造各种器件；利用增加 H 形缝一级线长使 THz 波产生频率变化这一特性可调制 THz 放大器、滤波器、偏振片、反射器、位相延滞器等。

目前国际上形成研究太赫兹的热潮，达成两点共识：①THz 是新技术，有许多独特的优点；②太赫兹为科技创新提供了很好的机遇。英国 2009 年研制了 T5000 型 THz 扫描摄像机，能对 24 m 远的人进行透视摄像，发现危险物品，经过图像处理不泄露人的隐私，应用在码头和机场上效果良好。美国也研制多种 THz 探测成像仪，已在几个机场采用 THz 安检成像。哈佛大学和英国利兹大学通过在砷化镓半导体天线上刻上一组亚波长条纹，使太赫兹射线沿条纹天线发射得到准直性很高的激光束，开发了高准直性的 THz 半导体激光器等。日本将太赫兹列为国家科技发展十大技术的首位，各大学在大力研究和开发太赫兹技术。在电子振荡产生 THz 激光器上，美国前几年推出温度 139 K 时功率为 20 mW 的量子级联 THz 激光器，还有上百 nW 的砷化镓肖特基二极管倍增器产生 THz 激光。在光泵浦方面，美国 Coherent 公司和英国 Edinburgh 有 CO_2 光泵 THz 激光器出售，单谱线输出功率 1 W，寿命 5 年。SOLAR LS 推出功能强大、结构紧凑、采用二极管直接泵浦的飞秒振荡器和谐波发生系统。

运用太赫兹的特点是通过透射或反射的探测模式对表面和包装内的物体进行非破坏性的定性分析或 THz 波段成像，这将是今后安检的重要手段，它会使平常用的箱包、衣服、鞋子在太赫兹射线下变得透明，呈现出凶器的金属体和其他物体的形状，捕捉测到 THz 波段炸药、毒品的光谱特征峰就能发现违禁品，使它们的伪装变得很难；THz 波能穿透墙壁，可发现墙内人和物品位置分布，还可作为 THz 雷达探测隐身飞机；由于频率高频带宽，携带的信息量大，THz 波段通信在积极发展，为将来物联网大量物体的宽带信息交互提供有效途径，另外在食品药品检验、医学观察、生物研究等领域都有重要的应用前景。

另一采用焦平面阵列传感器的快速 THz 摄像是反恐安检的理想方法，快速拍摄能发现行人携带的枪械等危险物，但目前需解决灵敏度、低温、庞大昂贵等实用化问题。远红外焦面阵列传感器对 THz 波段的感应成像要基于一定时间连续的 THz 照射能量，依靠超低温提升灵敏度，采用 CO_2 激光泵浦的差谱 THz 激光器能发射连续的 THz 射线照射被测人或物，经镜头聚焦用超低温制冷的阵列面摄取 THz 光反射或透射的强弱变化，得到各种成分不同的吸收所呈的图案，衣服或非金属箱内一览无余，但拍摄金属中或人体内还需要综合技术。由于阵列传感器所需助视的 THz 射线平均能量低，过去传感器为达到足够灵敏度与信噪比在液氦超低温下工作，图像层次少，易受背景干扰，结构庞大等问题，正在进一步研究解决。新的超薄钽酸锂薄膜远红外传感器在 77 K 液氮中 THz 积分灵敏度能达到要求，应用较高的电压源和 DSP 图像处理器，通过研究小型高效的钛蓝宝石激光双波长运转的 THz



激光器和提高 THz 焦面阵列传感器的快速探测灵敏度，完善 THz 图像滤波、识别和成像技术，朝低成本室温快速拍摄方向努力，以适应复杂的安检现场要求。

要想应用太赫兹辐射，通常需要一套包含太赫兹产生、探测、数据采集以及分析的完备系统。时域太赫兹仪器不但可以有效产生太赫兹脉冲，而且还集成了高灵敏度、高速的太赫兹辐射探测方法以及波形采集方法。尽管目前还有其他一些方法用以产生太赫兹脉冲（反向波振荡器、分子气体激光器），但它们在尺寸、便携性以及造价方面都各有不足。

大多数商用的时域太赫兹系统都利用超快激光照射施加偏压的光电导天线来产生太赫兹脉冲，所用的激光脉冲的宽度通常小于 0.2 ps。时域太赫兹探测使用类似的、未施加偏压的天线装置。当同时受到太赫兹电场以及超快激光脉冲的辐照时，探测器产生准直流的光电信号。太赫兹接收器的时间快门利用可变光学技术，这种方法具有很多优点。首先，由于脉冲峰值功率较高以及探测器的自然时间选通作用，系统的信噪比（S/N）很高，因此探测灵敏度也很高。例如，在最新的系统中，峰值频率处的信噪比超过 75 dB。此外，较短的脉冲宽度意味着较宽的频域，因此只需对透射或反射波形进行简单的傅里叶变换便可进行光谱分析。另外同样重要的是，探测器的时间选通作用提供了渡越时间信息，以便进行三维成像，且分辨率较为理想。新一代时域太赫兹系统依赖具有可互换元件的平台，通过光纤相互耦合，从而利用近红外波长超快激光脉冲的优势。永久校准的微型太赫兹发射模块和接收模块按照 Telcordia 电信标准进行封装，并且内部集成有偏压元件和前置放大器。这些光纤耦合的模块允许可自由定位的太赫兹传感器头放在距离系统 30 m 远的地方，甚至可以安装在扫描台上，用于成像。

太赫兹照明和感应器研发以促进实时成像的种种研究工作已经开始。通常情况下，太赫兹辐射由红外激光器提供，产生很小的输出功率并需要费神费力的扫描程序。麻省理工大学对此已先行一步，通过量子级联激光器，他们的研究人员在此频率范围能输出 100～250 mW 的功率，如此便可以使成像在几米之内得以真正实现。姑且不谈瓦特数，美国弗吉尼亚州 Newport News 市托马斯杰斐逊国家加速器设备局（Thomas Jefferson National Accelerator Facility）、纽约 Brookhaven 国家实验室（Brookhaven National Laboratory）以及加州 Lawrence Berkeley 国家实验室（Lawrence Berkeley National Laboratory）等机构的研究人员已通过磁场发射出类似光速的电子光束以激发太赫兹辐射。

7.7 国内外的发展趋势

毒品生产与贩运等已经成为有组织有武装并处于其他国家势力范围内对我国





不断侵扰的毒源，未来的禁毒工作将从毒品生产的源头、层层贩毒的中间环节和吸毒者的防控方面地进行综合治理工作。未来技术防范与禁毒仪器研究将越来越受到重视，通过遥感、远程探测、透视与层析定性分析快速发现毒品和藏掖的枪械刀具等违禁物品，安全地对行人探测，从衣服内、箱包中和货物的狭缝中搜索出毒品，这些正好是太赫兹探测技术的特长。

现在毒品检测主要依靠的技术和设备有 X 光透视或背散射的箱包与人体的各种违禁品探测仪、离子迁移谱毒品探测仪、激光拉曼光谱毒品检测仪、红外气相质谱等实验室毒品分析仪器。这些都要求辐射源，由于 X 光检查不宜对人经常使用，因此公安业务中迫切需要提供和装备太赫兹射线成像探测设备，以感知经过的人或周围物体是否有违禁物。

太赫兹成像探测通信技术在最近几年得到了高度重视和快速发展，我国现在已集中了许多大学和研究机构的科技力量发展 THz 技术，国内不少的大学、科研院所对 THz 技术进行了系统研究，发展了各种太赫兹器件和系统，在成像和探测方面有了不少成果。通过研究 THz 发生机理和各种 THz 材料器件的产生与探测方法，在对时域物质分析扫描成像和频域快速反射透视太赫兹摄像方面都有了很大进步。在高重复频率的飞秒激光太赫兹源、各种功能强大的新型太赫兹源和高性能太赫兹探测器方面作研究，对各种违禁品的 THz 光谱探测进行了大量的研究，正在对各种毒品建立太赫兹谱图库，将物品成分的检测与透视成像结合起来，进行二维甚至三维层析的安检探查，目前在太赫兹安检实用化方面取得了不少成果。太赫兹技术和设备存着 THz 射线能量与体积的限制、探测器灵敏度不高、成本高昂、设备体积大等不利因素，目前还制约着太赫兹违禁品检测和安检的推广和普遍应用。

可以预见，在接下来的几年中，太赫兹技术将涌现出许多器件和产品。通过研究新的非线性晶体材料、形状和表面处理，提高对光泵的效率和激发，减少 THz 的吸收，使得光泵 THz 激光器达到更高效率和大功率。小型半导体 THz 激光器趋向低价产品，通过材料、电极天线的形状、表面光栅的研究使半导体差频 THz 器件效率提高，输出功率增大达到近瓦级。微型半导体 THz 发射接收器件实用化使 THz 宽带通信开始兴起，微型天线的 60 GHz 带宽 THz 通信将进入实用的室内宽带通信，为物联网的广泛应用提供多路宽带信息交互。不远的将来，新型的移动太赫兹安检探查设备将进入生活中，机场和地铁车站的违禁品检查将会增加太赫兹行人安检措施，那时，保护好自己的隐私又会成为一个新课题。

8 磁免疫唾液快速检测技术

正如前面章节所述，不同的毒品类型、不同的毒品存在形式所选用的检验方法都有所不同。目前广泛运用的分析方法有常规化学方法、光谱分析法、薄层色谱法、各种免疫学分析方法、气相色谱法、气相色谱-质谱联用方法、高效液相色谱法、高效液相色谱-质谱联用、毛细管电泳技术等。各种分析方法在毒品检验中都有使用，都有各自的特点。

在这些方法中，免疫学方法是毒品检测的重要发展方向，是很有前途的方法。近年来免疫学检测法发展较快，国外有大量的文献报道。它通过毒品或毒品代谢物的抗体来检测尿液中的抗原(毒品或毒品代谢物)，从而判断其中是否含有毒品。免疫分析方法已用于测定尿中的吗啡、海洛因、大麻、苯丙胺等毒品。这种方法的选择性好、灵敏度高。

免疫学分析分为有标记和无标记两种，以有标记免疫分析学为主。根据检测信号转换方式(标记方式)的不同，当前毒品检测工作使用的免疫分析方法主要可分为放射免疫分析法、酶免疫分析法、荧光偏振免疫分析法、胶体金免疫分析法、磁免疫分析法。所谓磁免疫方法，指的是采用磁性纳米颗粒聚集物作为标记物的免疫分析法，下面我们进一步详细介绍。

8.1 分析用样品的选择

吸毒人员筛查中，常规毒品检测主要是检测尿液、血液、唾液，除此之外还有器官、组织、毛发等。各样品中的药物浓度因毒品使用的方式、时间、剂量及药物在体内的代谢方法而不同，检测时应视具体情况而定。

8.1.1 尿液检材

尿液检材是应用最广泛的检材。由于大多数毒品都是通过尿液排泄，所以尿液中含有较高浓度的毒品及其代谢产物。

8.1.2 血液检材

血液检材也是比较常用的检材，由于在血液中含有较高浓度的毒品及其代谢





物,血液应是比较理想的检材。但是由于很多吸毒者都是传染性疾病病毒的携带者,采集血液检材对操作者有一定的危险性。

8.1.3 唾液检材

20 世纪 60 年代中期有研究报道药物可以渗透至唾液。唾液是一种超滤体液,能存留游离态的药物成分。目前大部分常用滥用药物可以从唾液检材中检出。和其他检材比较,唾液的收集方法可以避免对客体的侵害;收集唾液一般不需要特殊的设备,也不需要谨防作弊而对客体采取近距离的监控设备,容易保护客体的隐私;唾液不容易吸收掺杂物;通过唾液可以检测一些药物或代谢物的游离态的蛋白质的循环浓度,对分析评估药物滥用者个体受损情况非常重要,这是尿液检测所不能达到的;通过进一步研究代谢物在唾液中的比例,还可以推断出药物的提取时间。

在毒品检验、鉴定应用中,不同的生物检材均有其优缺点,见表8.1,但对于驾驶人吸毒检验最常用的检材依次为唾液、尿液、血液。其中,只有唾液样本适用于驾驶人现场快速筛查,而尿液和血液则不适合作为现场快速筛查的样本。在驾驶人进行定期体检、考取或换领驾照时,尿液则可作为其吸毒筛查的最佳样本。而血液一般是在出现重大交通事故造成人员重伤或死亡,无法对其进行唾液或尿液提取时才迫不得已采用的样本[24]。同时,唾液、尿液、血液均可作为实验室确证分析的检材,以目前的技术条件,还达不到现场 100%准确检测,只有经过具有认证资质的实验室进行确证分析的结果才具法律效力,而不能仅仅采用初筛结果作为对驾驶人进行处罚的依据。

表 8.1 唾液、尿液、血液检测的优缺点

比较项目	唾液	尿液	血液
样本量	少	多	多
取样是否侵入	非侵入性,性隐私不受侵犯	非侵入性,但性隐私受侵犯	侵入性,痛苦恐惧感
样本是否干净	标本干净	标本肮脏	传染性
取样效率	节省人力物力,取样方便,可避免掺假	浪费人力物力,取样不方便,容易掺假	专业取样,取样不便,效率低下
检测时间(包括采样时间)	1～2 min	3～5 min	实验室验证≥30 min
主要检出物/交叉反应	药物本身无交叉反应	代谢产物容易产生交叉反应	药物本身无交叉反应
与血药浓度的相关性	相关性高,可反映血药浓度的高低	无相关性,不能反映血药浓度的高低	—

（续　表）

比较项目	唾液	尿液	血液
检出物的浓度	低	高	低
灵敏度要求	高	低	高
潜在问题	结果容易受口腔 pH 的影响，但可控制	标本容易掺假，交叉反应不可控	须有专业取样人员和场所
检测时间窗	短（1～3 d）	较长（3～5 d）	短（1～3 d）
反映情况	过去 1～3 d 是否正在吸毒	3～5 d 内是否曾经吸毒	是否正在吸毒
能否反映机体当时受药物影响的状态	能	不能	能
能否反映长期使用滥用物质	不能	不能	不能
是否适合作为现场筛查手段	最适合，不受场地、性别限制	不适合，受场地、性别限制	不适合，受场地限制

一般禁毒执法部门对疑似吸毒者体内的毒品含量需要快速现场检测，而现场检测方法的重点指标是检测时间、装置便携性、操作简易度、样品采集方式以及结果的可靠性。在毒品稽查过程当中，执法人员既需要做到准确、快速，又需要在检测过程中尊重个人隐私。国际上毒品检验黄金标准是尿液检验，在很多情形下，尿检并不特别适合对疑似吸毒者做快速的现场鉴定。原因在于尿液不便于收集，采样方式会不可避免地侵犯当事人隐私权，同时样品不是现场采集，容易人为稀释或者掺假以产生假阴性。假如，警察在执法过程中需要采集可疑人的血液（或尿液）进行检测，这就会给那些没有用药的驾驶人带来了很大的不便，而相比于尿液，唾液则是有可能取代尿液成为毒品现场快速检测的首选体液样品，它具有取样过程简单、可监控、掺假难度大、检测周期短等优点。

毒品的唾液检测技术适用于公安禁毒部门针对娱乐场所的大规模筛查，交管部门针对驾驶人员吸毒进行的路旁随机筛查，以及招生、招工、征兵等大规模的人群体检。采用毒品唾液检测技术和产品，不仅有利于工作人员的掌握和使用，可大大提高工作效率和工作质量，而且还更易于被受检者接受，减少执法工作中不必要的冲突，更能体现出执法人性化的一面。这也是其他传统的尿液、血液检测技术无法替代的。目前，国内外都有一些基于唾液鉴定吸毒与否的研究。

世界上第一个立法进行路边随机毒品唾液检测的政府是澳大利亚的维多利亚州，其唾液检测的经验也最为丰富。现在世界各个权威机构大多推荐采用维多利亚州的成熟方案：先随机筛查路人，采用一种放在路旁的唾液检测装置，操作时间要求在 5 min 之内；如检测结果呈阴性就当场放人，如结果呈阳性再进一步用一种



小型仪器和色谱法在实验室进行分析，操作时间要求在30 min之内。而且无论采用何种体液进行分析，只有经过具有认证资质的实验室进行物证分析的结果才具有法律效力，而不能采用路旁筛查结果作为法律依据。至于需检测的毒品种类则根据每个地区的不同情况而定。

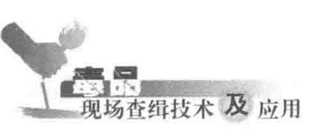
在美国和欧盟，相关国家在1991年1月至2003年9月开展了一项历时21个月的“路旁测试评估”研究，当时是证明对药后驾驶路旁测试设备的需求，并比较当时已有的设备及样品。第二次进行路旁测试评估是在2003年至2006年，其目的是对现场使用的唾液药物测试装置的实用性和可靠性进行评估。这次开展的研究是美国与欧盟的比利时、芬兰、法国、德国、挪威、西班牙联合办理的，在美国参与该研究的州有佛罗里达、华盛顿、犹他和威斯康星州。在美国，该项目直至2006年才结束。这次研究对多种唾液检测装置进行了评价。针对某些目标药物的检测，有些检测装置能够达到第一次路旁测试评估期间所提出的标准，即灵敏度和特异性均高于90%，准确性高于95%；但对其他药物进行检测时未必能够符合标准的要求，而且各种检测装置的质量也是参差不齐。到该次研究结束时，还没有一种装置被认为是完全可靠的，足以被推荐用于对驾驶人所有药物的路旁筛查。即便如此，评估的结果表明，采用唾液对驾驶人进行路旁随机测试，这是可以起到阻遏效应的。此外，丹麦Nora Badawi等人，于2008年至2009年通过随机收集的路边驾驶员唾液样品(0.2 mL)，采用UPLC-MS/MS方法分析出29类毒品或非法的化合物。西班牙Marta Concheiro等，于2004年至2005年间随机采集468位驾驶员唾液样品，采用LC-MS方法检测出11种毒品及其代谢物。

各国政府也已意识到吸毒对交通安全造成的危害，所以在菲律宾、泰国、印尼、马来西亚等南亚国家，采取了各种手段对驾驶人进行毒品检测，但各国目前主要采用尿液进行检测，效果较差。

我国对唾液中毒品检测的相关研究起步相对较晚。2007年申文静等论述通过唾液样品来检测苯丙胺类毒品。2009年，北京法医中心成功研制出唾液试纸条来检测甲基苯丙胺。2012年，陈跃等人通过采用UPLC-MS/MS方法检测出唾液中3种毒品及其代谢物[25]。

8.2 生物检材的提取技术

从生物组织中检测微量的毒品是各国法庭分析专家多年来所致力研究的课题。样品的预处理现已成为毒品分析的重要组成部分，样品制备的好坏直接影响样品分析测试结果的准确性、精密性及分析测试速度。常规的方法有超声波微波萃取技术、液—液萃取技术、固相萃取技术、动态液相微萃取技术等。近年来，一种



新兴的样品前处理技术——固相微萃取技术开始应用于毒品检验中。

8.2.1 液—液萃取技术

在用生物检材检测违禁品方面，常用的样品前处理方法是液-液萃取技术，该技术是毒品实验室传统的提取分离技术。该技术是利用样品中不同组分分配在两种不相混溶的溶剂中，以溶解度或分配比的不同来达到分离、提取或净化的目的，操作简便，重复性好。该方法具有需要消耗大量有毒有害的有机溶剂，繁琐费时，萃取过程中易发生乳化现象而影响萃取率，难以实现自动化等缺点。

8.2.2 固相萃取技术

对微量样品，低浓度、难净化样品的萃取采用固相萃取技术方便有效。近年来，已有半自动化和自动化的样品预处理设备问世，固相萃取在毒品分析鉴定中的应用越来越广泛。固相微萃取技术和固相萃取技术完全不同，它是一种可取代常规样品提取方法的快速、无需溶剂的提取技术。该方法具有操作简便和不需要任何溶剂等特点，而且设备小巧，价格便宜，无需额外面积与空间，易于实现自动化，可方便与其他仪器联用，进行在线分离、检测。

8.2.3 微波技术

微波萃取技术可以用于样品溶解、干燥、灰化及浸取等方面，常被用于腐败动物组织中吗啡的检验。由于仪器设备简单、高效、快速，可同时处理多个样品，因而是一项极有发展前途的样品制备与前处理技术。

通过上述分析可以看出，目前液-液萃取方法仍是主要的预处理方法，但随着新的样品处理方法不断出现，预处理方法一定会不断完善。

8.3 毒品毒物检测的免疫学方法

从技术层面看，对毒品分子的识别机制大体可分为化学方法和(生物)免疫方法两大类。化学方法主要以薄层层析色谱(TLC)、高效液相色谱(HPLC)、气相色谱与质谱联用(GC-MS)及毛细管电泳(CE)等为代表的谱学方法为主，气相-质谱(GC-MS)法要求的样本量相对较多，更适用于尿液和血液样本的确证分析。依靠配备大型精密仪器和专业技术人员的分析实验室获取准确可靠的分析结果，以较高的检测成本和较长的检测时间为代价确保最高的检测质量，基本不用于现场快速检验。而液相-质谱(LC-MS)法对样本体积要求较低，最少 100 μL 即可，适用于唾液样本的确证分析。



现场快速检测时唾液样本不需处理,可用于驾驶人现场快速筛查。但目前只能定性,不能定量,还不能作为判定驾驶人吸毒与否的最终依据。

免疫学方法则是依靠蛋白质抗体与目标分子的特异性结合引发的下游事件产生信号来实现对目标毒品分子的检测。其具体形式多种多样,既可在实验室进行以获得高品质的检测结果,也可在无法使用大中型仪器,甚至仅靠肉眼观察的场合进行快速便捷的检测。因此,免疫学方法是当前最适于毒品现场快速检测的分析手段。

根据检测信号转换方式(标记方式)的不同,当前在毒品检测工作中使用的免疫分析方法主要分为放射免疫分析法、酶免疫分析法、荧光偏振免疫分析法、胶体金免疫分析法、磁免疫分析法。五大方法的主要技术特征和应用情况概述如下。

8.3.1 放射性免疫法

放射性免疫法(Radioimmunoassay, RIA)是最早建立的经典免疫分析方法(Yalow and Berson, 1960)。它是利用放射性核素标记的抗原与待测抗原竞争结合一定量的特异性抗体来测定待测抗原含量的一种分析方法。RIA 方法在毒品检测中的主要优点是灵敏度高,最低检测限可达$10^{-3}\sim10^{-6}\ \mu g/mL$,如 Immunalysis 公司开发的 Morphine Specific Direct RIA Kit 对尿样中吗啡的检测灵敏度可达 5 ng/mL,且样品用量少,不需要做预处理。但由于放射性物质对测试人员造成了健康危害,并且实验废物处理比较困难,RIA 已逐渐被其他技术所替代。

8.3.2 荧光免疫分析技术

荧光免疫标记技术(Immunofluorescence Technique)始创于 20 世纪 40 年代初。1942 年 Coons 等首次报道用异氰酸荧光素标记抗体,检查小鼠组织切片中的可溶性肺炎球菌多糖抗原。1958 年 Riggs 等合成了性能较为优良的异硫氰酸荧光黄(Fluoresceinisothiocyanate, FITC)。Marshall 等又对荧光抗体标记方法进行了改进。荧光偏振免疫分析法(Fluorescence Polarization Immunoassay,FPIA)是使用荧光基团代替放射性同位素作为标记物的一种定量免疫分析方法。其基本理论依据是低相对分子质量的荧光分子在溶液中的自由翻滚和旋转运动会导致经平面偏振光激发产生的偏振荧光强度降低。偏振荧光的强弱程度与荧光分子的大小呈正相关,与其受激发时转动的速度呈负相关。测定反应系统的偏振光大小,从标准曲线上就可精确地得知样品中待测药物的相应含量。Abbott 公司的 ADx/TDx 多用途荧光偏振免疫分析仪及其 FPIA 试剂盒也是近年来多用的一种检测方法,最低检测限为$10^{-3}\ \mu g/mL$,可以满足常规的检测需要。但是,FPIA 法局限于测定相对分子质量较小的抗原,仅适宜检测小至中等大小的分子物质的检测,并

且灵敏度低于 ELISA 法。

8.3.3 酶免疫分析法

酶免疫分析法(Enzyme Immunoassay, EIA)是标记免疫分析中的一项重要技术,是以酶标记的抗体(抗原)作为主要试剂,将抗原抗体反应的特异性和酶催化底物反应的高效性和专一性结合起来的一种免疫检测技术。此项技术最初是作为免疫组织化学的一种新型染色方法,其原理和操作程序与荧光抗体技术相似。不同的是用酶代替荧光素作为标记物,并以底物被酶分解后的显色反应进行抗原或抗体的示踪。以后根据放射免疫测定的原理,发展和建立了各种酶免疫测定方法。可以定性或定量检测体液中的半抗原、抗原和抗体。免疫酶技术融汇了免疫荧光和放射免疫测定方法敏感、特异和精确等优点,又弥补了二者的某些不足。因此,它问世虽较晚,但发展十分迅速,各种检测方法日新月异,已成为目前使用最多的一类免疫学实验技术,应用范围遍及医学和生物学科的各个领域。根据免疫酶技术的实际应用目的,可分为免疫酶组织化学技术(Immune Enzyme Histochemistry,IEH)和酶免疫测定(Enzyme Immunoassay, EIA)两大类。后者按照抗原抗体反应后是否需要分离游离的抗原或抗体结合酶标记物,又分为非均相酶免疫测定(Heterogeneous Enzyme Immunoassay)和均相酶免疫测定(Homogeneous Enzyme Immunoassay)两种类型。

酶免疫分析技术在检测过程中不需要分离游离和结合的抗原,所用试剂稳定而且具有安全性,甚至在普通的自动化生化仪都可以使用。EIA 完全克服了 RIA 方法中放射性同位素所引起的危害。处于现今 EIA 方法主流地位的是酶联免疫吸附分析法(Enzyme-linked Immunosorbent Assay, ELISA)。Kemp 等对 Neogen 公司研制的阿片类酶联免疫微量反应板的适用性进行了研究,通过 90 份阳性及 40 份阴性尸检全血标本的检测,发现阿片类 ELISA 法的最佳临界值为20～50 ng/mL。Yukiko 等在用免疫酶技术检测死后血液标本中阿片、大麻、苯丙胺等物质的研究中发现,使用 Dade Behring 公司的 VIVA 分析仪可以使免疫酶法的敏感性有较大的提高,能用于血液中低浓度药物的检测。经过多年的发展,ELISA 已经具有与 RIA 相当或更高的灵敏度,可用于定量分析,并且有种类繁多的商业化 ELISA 专用自动分析仪可供使用。尽管如此,大部分的 ELISA 方法仍需要相当的人工操作和较长的检测时间,一般需要在实验室进行。

8.3.4 胶体金免疫分析法

胶体金在古代用于提炼药物、玻璃染色等。19 世纪 50 年代由 Michael Faraday 第一次人工合成纯胶体金。1971 年胶体金被第一次用于电镜免疫胶体金染色



法(IGS)观察沙门氏菌。1974 年 Romano 将胶体金标记在第二抗体(马抗人 IgG)上,建立了间接免疫胶体金染色法。1978 年 geoghega 发现了胶体金标记物在光镜水平的应用。

胶体金是一群胶体状态、粒径在微米级以下的悬浮于水溶液中的金的颗粒。首先是由一个基础金核(原子金 Au)及包围在外的双离子层构成,紧连在金核表面的是内层负离子($AuCl_4^-$),外层离子层 H^+ 则分散在胶体间溶液中,以维持胶体金游离于溶胶间的悬液状态。它是由氯金酸($HAuCl_4$)在还原剂如白磷、抗坏血酸、枸橼酸钠、鞣酸等作用下,聚合成为特定大小的金颗粒,由于静电作用成为一种稳定的胶体状态。

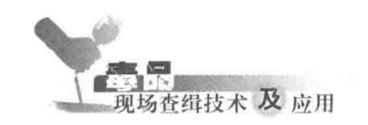
$$HAuCl_4 + e^- \longrightarrow Au^0$$

不同大小的胶体金颗粒具有不同的光散射作用,胶体金溶液会呈现出橙红色、红色、酒红色、紫红色、紫色等各种颜色。胶体金的产生过程包括晶核生成和晶核生长,加入还原剂后的短时间内,溶液中的金原子含量直线上升并达到饱和状态。这时金原子开始生成由 11 个原子构成的中央 20 晶核。最初形成晶核的数量决定最终溶液中有多少金颗粒。颗粒数量是由加入还原剂的量决定的。还原剂越多,产生的晶核越多,从而产生的金颗粒也越多。大量晶核必然导致金颗粒变小。因此,金颗粒的大小是由加入还原剂的量的多少控制。如果优化生产条件,所有的晶核在瞬间同时形成,导致金颗粒达到均一的大小(单分散性)。当还原过程中结晶和聚集速度不能控制时,将会产生形状不规则的颗粒。这样的颗粒在标记时表面不能均匀地包被蛋白质,也不能在溶液中均匀分布,这会影响成品的颜色、灵敏度、特异性和稳定性。仅仅 5%的异性颗粒就会影响检验的结果,使之没有可重复性。使用不好的胶体金产生的颜色是带蓝色或紫色,而正常为粉红色。

胶体金在弱碱环境下带负电荷,可与蛋白质分子的正电荷基团牢固地结合,由于这种结合是静电结合,所以不影响蛋白质的生物特性。胶体金除了与蛋白质结合以外,还可以与许多其他生物大分子结合,如 SPA、PHA、ConA 等。根据胶体金的一些物理性状,如高电子密度、颗粒大小、形状及颜色反应,加上结合物的免疫和生物学特性,因而胶体金广泛应用于免疫学、组织学、病理学和细胞生物学等领域[26]。

胶体金免疫分析法(Gold Colloid Immunoassay, GIA)是以胶体金作为示踪标志物应用于抗原抗体的一种免疫标记技术。其主要原理是利用在可见光波长范围内有较强吸收效应的金纳米颗粒来标记抗原或抗体进行免疫检测。与金标抗原或抗体结合的待测分子将被金颗粒“染色”。

免疫测定是应用免疫学技术测定标本的方法,其基本原理是抗原抗体的特异



性识别。实验室比较常用的免疫检测方法主要有以下几种类型:双抗体夹心法测抗原、双抗原夹心法测抗体、间接法测抗体、竞争法测抗体、竞争法测抗原、捕获包被法测抗体和 ABS-ELISA 法。由于毒品分子比较小,因此竞争法是比较常用的方法。

免疫层析技术是 20 世纪 90 年代初期在免疫渗滤技术的基础上建立起来的一种简易快速的免疫学检测技术。它以条状纤维层材料为固相,通过毛细作用使样品溶液在层析条上泳动,并同时使样品中的待测物与层析材料上待测物的受体发生高特异高亲和的免疫反应。层析过程中免疫复合物被富集或截留在层析材料的一定区域(检测带),通过酶反应或直接运用可目测的标记物(如胶体金)而得到直观的实验现象(如显色),而游离标记物则越过检测带,达到与结合标记物自动分离的目的。该方法最先由 Beggs 等用于人工绒毛膜促性腺激素(Human Chorionic Gonadotropin, HCG)的测定,后来由胶体金代替胶体硒用于乙型肝炎病毒表面抗原(HBsAg)的检测。

免疫层析试纸在塑料板上从左到右依次粘贴如下成分:样品垫、聚酯膜(膜上吸附着干燥的金标抗体)、硝酸纤维素膜(膜上包被有抗原和二抗)和吸水垫。以上各组分首尾互相衔接,重叠部分大约在 1 mm 左右,如图 8.1 所示。

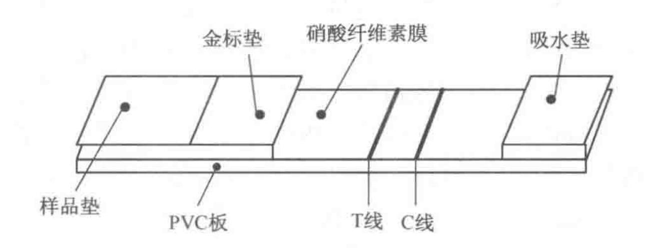


图 8.1 胶体金免疫层析试纸条结构图

硝酸纤维素膜是以硝酸纤维素为基质,经过匀浆、滚筒铺膜、烘制成型从而制成一定孔径的硝酸纤维素。匀浆配方决定了硝酸纤维素膜的性质,烘制速度决定了其孔径。它的微孔性是层析动力的来源。

聚酯膜上含有胶体金标量,膜上金标记物的多少是影响试纸条产品好坏的因素之一。当聚酯膜上金标记物较少时,样品中含有很少的检测物质就能封闭抗体的结合位点,使得金标记物和 T 线上的抗原反应较弱,不能形成线条,从而降低了检测线,提高了灵敏度。但是同时,T 线的可见度受金标记物的影响而下降。当金标记物较多时,T 线明显可见。此时,只有样品中有较多的检测物质才能封闭抗体的结合位点,因此使得它的分析物检测线上升,降低了灵敏度。由于被检样品的不同,试纸条所要求的灵敏度也存在一定的差异。因此在研制胶体金试纸过程中,需



要通过不断地试验，比较不同的结果，才能确定聚酯膜上金标记物的喷涂量。

试纸条上信号的产生是因为金颗粒在 C、T 线的积累。这些颗粒必须大到能够被看到。颗粒越大，颗粒的积累越容易看到。例如，直径 1 nm 的颗粒不管积累多少也不能被看到，因为 1 nm 颗粒不具备大颗粒的粉红色。直到颗粒增大到 20 nm标记才可见。当颗粒增大到一定程度时，空间障碍又成为一个问题。例如，100 nm 的颗粒有使表面分子变小的趋势，使它们难和特异蛋白结合，另外颗粒越大，一定体积溶液中所含的颗粒数量越少。对多数免疫试剂应用来说，最佳的颗粒大小是 40 nm，在一些情况下，20 nm 的颗粒更好。当需要暗红色或颗粒表面较小的曲率能增加抗原抗体间的分子引力时，大颗粒更好。应该由实验确定多少颗粒大小能带来高灵敏度、浅背景色和高稳定性。

当被检溶液中含有胶体金抗体对应抗原物质时，抗原分子会识别抗体上的特异性部位发生凝集反应而形成有胶体金粒子携带的抗体抗原复合物，在试纸条上部吸水材料的牵引下，胶体金粒子向上扩散，当进入硝酸纤维膜的孔径中发生层析，当达到硝酸纤维素膜上点加了针对同一抗体的另一抗原的位置（成品试纸此处为 T 线），由胶体金粒子携带来的抗体抗原复合物中抗体分子上的特异性结合部位也会为此处它的对应抗原识别并结合，其结果便是被检溶液中的对应抗原物质与硝酸纤维素膜上点加的针对同一抗体的另一抗原竞争地与胶体金标记的抗体结合，检测线处如显示胶体金的红色，表明检测样品中没有与固化抗原竞争的抗原存在，其余未反应的免疫胶体金粒子则继续层析，当达到 C 线位置时，胶体金抗体会被其抗体结合而固定住，从而在此处也显示红色，这种有两个红色标志的结果为阴性结果。若被检测溶液中抗原物质与固化的抗原竞争与抗体结合，则硝酸纤维素膜上点加抗原的位置或称检测线（T 线）处没有红色出现，C 线处仍有红色出现，这是阳性结果。若无任何红色出现，则说明是金标抗体失活。夹心法阴阳性的判断刚好与此相反，切不可将二者混淆。

胶体金竞争免疫层析有两种方案，一种是抗原金标型；另一种是抗体金标型。Shizhi Qian 等人对胶体金竞争免疫层析的两种类型建立了数学模型。总结出抗原金标型的灵敏度主要受金标抗原浓度的影响，金标浓度越低，灵敏度就越高，但同时 T 线的可见度也将下降，因此金标浓度的选择要同时考虑灵敏度和可见度。在抗体金标中，灵敏度受到金标抗体浓度和抗体抗原反应速率常数的影响，改变抗体金浓度和反应速率常数都能影响试纸条的灵敏度。由于在抗体金标类型中，可以通过改变抗体抗原的反应条件影响反应速率进而改变试纸条的灵敏度，因此现在大多数的胶体金免疫层析产品都采用抗体金标型，当然也有特殊情况。

目前，国外市面上已经存在尿样吗啡、海洛因、大麻、可卡因、苯丙胺等胶体金免疫层析试纸条 30 余种，成品试纸条结构示意图见图 8. 2。Cozart plc 公司生产

的 Cozart Rapiscan System 能够很好地用于检测唾液中的吗啡和可卡因，通过与 GC-MS 的比较，在 103 个样品中，Cozart Rapiscan System 的准确率达到 100%，在 88 个吗啡阳性样品和 111 个可卡因阳性样品中，Cozart Rapiscan System 的检测准确率分别为 98%和 99%。但是总体来讲，对于唾液胶体金免疫试纸条研制的报道还是很少，并且这类试纸条产品也存在一些问题，如胶体金试纸条的灵敏度受待测样品的浓度、pH 以及环境温度等影响较大。此外，胶体金免疫层析中应用的是单份试剂，难以进行质量控制。即使是同一批生产的试剂，也很难保证每个试剂的同一性。

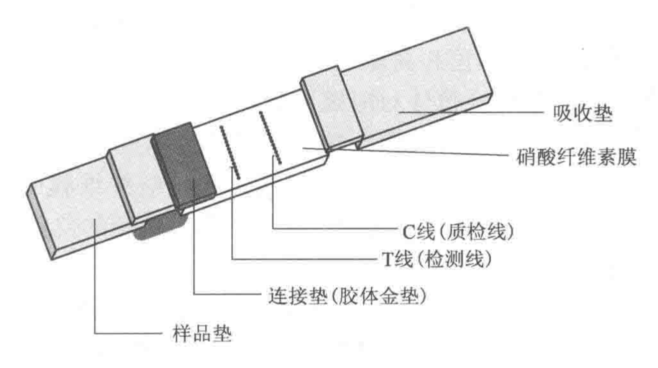


图 8.2 成品试纸条结构示意图

8.3.5 磁免疫分析法

磁免疫分析法(Magnetic Immunoassay, MIA)是一类新型的免疫方法，它使用由高分子包被或团聚的磁性纳米颗粒形成的磁珠作为标记物，其典型直径范围为 35 nm～4.5 μm，组成磁珠的磁纳米颗粒的尺寸则在 5～50 nm 之间。磁性纳米粒子不但具有一般纳米粒子所具有的四大基本效应(表面效应、量子尺寸效应、体积效应和宏观量子隧道效应)，还具有异常的磁学性质，如超顺磁性、高矫顽力、低居里温度与高磁化率等特性。近年来，利用磁珠对生物分子进行标记和分离的研究已成为一个热门领域。这主要是基于磁珠的下列独特优势：

(1) 磁珠不受化学试剂或光漂白影响，具有长期的稳定性。

(2) 生物样品的磁背景通常是可忽略的，对磁信号测量的干扰很小。

(3) 样品浊度或染色对磁性质不构成影响。

(4) 可以通过外磁场远程操作磁珠的物理行为。

基于磁珠的免疫分析方法，根据其对磁特性的利用方式通常可分为两类：第一类是通过测量磁珠标记的待测物质所具有的磁信号强度来定量分析其浓度水平；



第二类则是利用外磁场对磁珠标记的待测物质进行物理分离和富集后再通过其他信号(如光电信号等)的测量来检测目标分子。

对第一类磁分析方法(磁场强度测量),一系列磁场探测设备已经开发出来服务于各类生物医学传感应用。例如巨磁阻传感器、自旋阀、压阻式微悬臂、磁感应传感器、超导量子干涉器件等。但是,这些检测方法要么需要包含移动部件的仪器,要么需要昂贵的耗材、嵌入式电子设备、液氮制冷或微流体器件等,整体系统的研发处于探索阶段。

第二类磁分析方法(外加磁场分离)采用非磁信号。其重点在于利用磁珠对外加磁场的超顺磁响应特性对待测物分子进行分离和富集。这一过程相对于传统试纸条检测的优势在于它需要的样品量更少(试纸条高分子膜本身存在死体积以及材料对目标分子的吸附都会造成样品损失)、检测速度更快(磁珠在外加磁场作用下的运动速度比胶体金颗粒在毛细作用下的迁移速度快得多)、检测灵敏度更高(表面修饰的磁珠可以用于富集低浓度目标分子)、装置可靠性更好(各种易对试纸条高分子膜的性能造成影响的环境因素对磁珠无作用,而一般情况下背景磁场对磁珠的影响可忽略不计)。

从以上对比可以看出,发展基于磁分离技术的免疫分析方法在对检测条件和检测速度有苛刻要求的场合具有重大的现实意义。新型的磁分离免疫方法比传统的试纸条方法具有更大的开发潜力和更好的应用前景,代表了未来技术发展的一个显著趋势。

对于新型 MIA 方法的研究,近年来国内的工作主要集中在第一类方法上(磁标记检测),其代表是 GMR 生物传感器。如中科院电工研究所开展了“基于巨磁阻(GMR)效应的纳米生物分子识别系统研究”(国家自然科学基金),中山大学开展了“磁免疫生物传感器的关键技术研究”(国家自然科学基金),清华大学微电子所也在开展基于 GMR 效应的生物芯片的研究工作。相比之下,目前国内研究力量对将第二类 MIA 方法(磁分离检测)用于现场快速检测工作的关注尚有欠缺。

8.4 纳米磁珠免疫技术

鉴于上述唾液检测具有灵活方便以及磁免疫分析方法的优势,作者提出一种基于抗体免疫学与纳米磁珠磁响应特性结合的磁免疫技术,利用人体代谢物唾液检测可疑人员是否吸毒。目前传统的检验只能是定性或半定量检测。与现有传统的检测技术相比,纳米磁珠免疫技术能直接对免疫磁珠的信号进行检测,具有可以定量检测、特异性强、灵敏度高等优势。



8.4.1 检测原理

现场直接采集唾液后与含有纳米磁珠的盐溶液混合，连接了抗体的磁珠与唾液中的毒品分子结合，将混合物加入到阵列式微流体芯片中，并施加一定频率和强度的磁场加速吸引磁珠到芯片表面与抗体结合，未结合毒品分子的磁珠将被结合到芯片表面的抗体上，2～3 分钟后将未与芯片表面结合的纳米磁珠用方向磁场吸引到芯片流道的上表面，与抗体结合的磁珠会富集从而破坏光路的全反射，反射光线光强功率发生改变。毒品的浓度会直接影响全反射表面磁珠的富集，从而通过量化光功率即可间接检测出毒品浓度信息，结果通过仪器液晶显示屏显示。

8.4.2 实验装置

如图 8.3 所示，用 650 nm 的激光(孔径 1 mm)照射在基底表面，激光会在基底表面发生全反射，根据物理学原理，反射表面会产生倏逝波，倏逝波穿透的深度和介质的折射率、入射光波长等有关。反射光穿过一个成像透镜最后聚焦到 CCD 传感器上检测光功率的变化。信号以散点的形式呈现在 CCD 图像上。

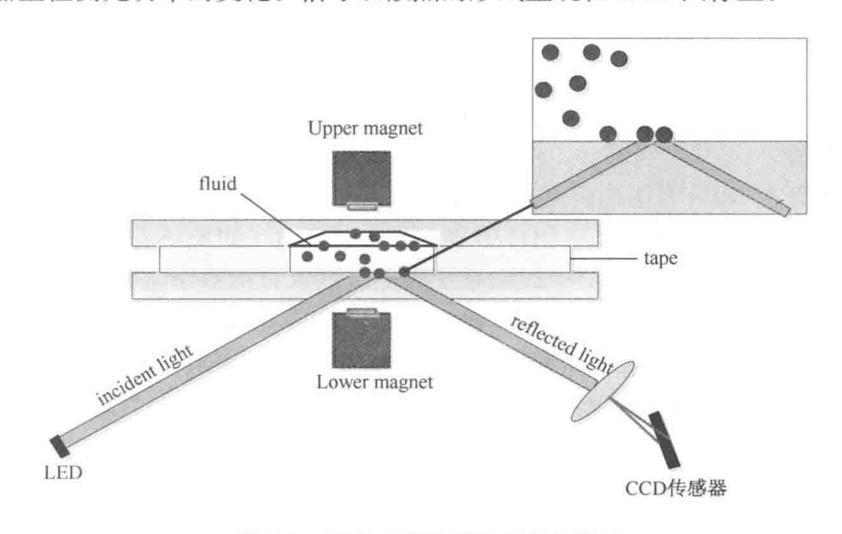


图 8.3 纳米磁珠免疫技术实验装置

首先在微室内注入待检测样品，然后上下表面电磁铁交替通电工作(约30 s)，驱动纳米磁珠，使得样品充分混合反应，偶联抗体的纳米磁珠捕获样品中的毒品分子，然后上表面磁铁停止工作，下表面磁铁接通产生磁场，吸引纳米磁珠向下表面基底运动，未捕获毒品分子的纳米磁珠会被基底表面的抗体捕获，而捕获毒品分子的纳米磁珠因表面抗原没有空位而不能与基底抗体结合，这时断开下表面磁铁驱



动电流，接通上表面磁铁电流驱动器，上表面磁铁会产生磁场，使得未被基底抗体捕获的纳米磁珠脱离基底。基底表面残留的纳米磁珠会严重破坏基底与液体接触面的倏逝波信号，从而破坏全反射。即反射光的功率与基底表面残留的纳米磁珠存在一种关系。整个免疫测定的流程和步骤由磁场来控制。传感器接收到载体表面反射光的强度取决于基底表面磁珠的浓度。通过CCD传感器对反射光功率定性分析，可以观察待测样本中是否含有毒品。当CCD图像上散点数目比较多、密集时，说明反射光强、功率高，反射表面磁珠富集，大部分磁珠没有被毒品分子结合而被结合到芯片表面的抗体上，待测样品中没有毒品或毒品浓度较低。要想进一步区分二者，可以通过选用没有毒品的唾液与盐溶液混合作为参照。当CCD图像上散点数目比较少、稀疏时，说明反射光强、功率低，反射表面磁珠数目较少，部分磁珠与毒品分子结合而未被结合到芯片表面的抗体上，待测样品中有毒品。

8.4.3 实验设计验证

免疫磁珠的粒径大小是个很关键的参数。如果粒径太小，纳米磁珠之间会发生团聚现象，会大大降低检测灵敏度；如果粒径过大，纳米磁珠在溶液中移动阻力比较大，从而影响检测的速度；另外纳米磁珠颗粒过大，会阻碍磁珠与载体表面抗体的结合，对全反射现象的破坏会衰减，同时因为检测过程中需要洗涤，因此磁珠不能大，即便是偶联有抗体的磁珠被固相载体上的相应抗原所捕获，也可能会被洗脱。因此，将免疫磁珠的粒径控制在合适的范围之内以保证灵敏度与检测速度的均衡就显得极为重要。经过多次实验验证，直径1 000 nm的磁珠的效果比较好，因此，我们在实验中都采用1 000 nm直径的磁珠。此外还涉及抗原的包被，包被量越大越好，同时又涉及光学检测，因此需要选用对蛋白高亲和力的聚苯乙烯材质作为固相载体。

由于纳米磁珠免疫技术属于免疫学方法，结合前面提到的免疫学方法检测的类型，由于毒品分子相对分子质量都不超过400，因此采用竞争法的原理进行检测。前期的实验验证阶段我们通过显微镜观察然后对磁珠计数进行统计。

如图8.4所示，左图为阳性结果的示意图。磁珠表面偶联有特定抗体，聚苯乙烯基底上包被有相关抗原（毒品-BSA偶联物），待测样本中含有目标分子即毒品分子。在检测过程中，基底表面的抗原与待测样本中的目标分子之间存在一个竞争关系，会竞争性地同磁珠表面的抗体进行反应。结果有一部分磁珠表面的抗体被待测样本中的目标分子占据位点，另一部分磁珠与基底表面的抗原发生反应，由此在基底表面产生检测信号。待测样本中目标分子浓度的不同会造成被基底表面抗原所捕获的磁珠数量不同，从而产生检测信号的变化。右图为阴性结果的示意图，作为对照实验组。待测样本中不存在目标分子，磁珠会全部被基底表面的抗原所捕获，因此在基底表面产生的信号变化最大。

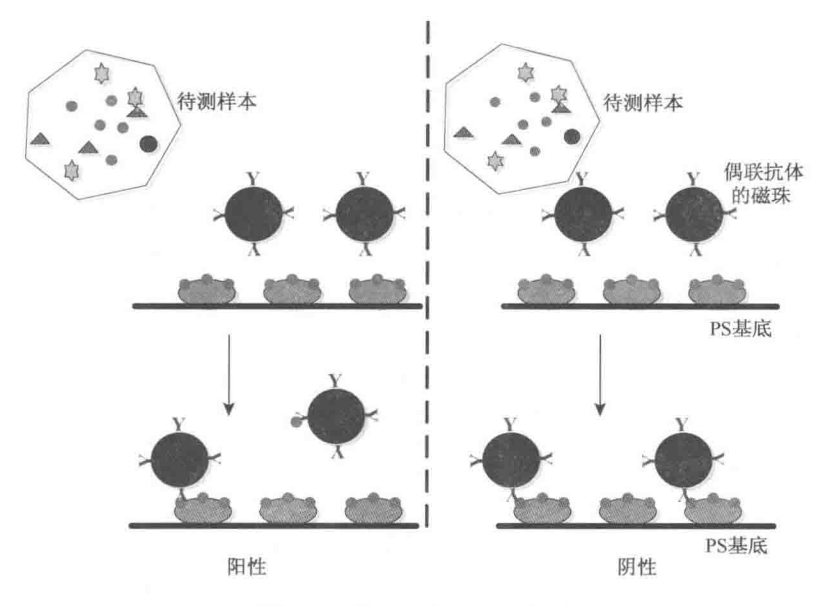


图 8.4　样品混合原理示意图

另外我们分别采用 21.875 ng/mL、43.75 ng/mL、87.5 ng/mL、175 ng/mL、350 ng/mL 的吗啡和 15.625 ng/mL、31.25 ng/mL、62.5 ng/mL、125 ng/mL、250 ng/mL 的氯胺酮进行试验，对基底表面残留的纳米磁珠进行统计，结果如图 8.5 和图 8.6 所示。可以看出，残留在基底表面的磁珠数目随着毒品浓度的变大而减少。原因是检测采用的是竞争法，毒品浓度变大后，大部分磁珠表面的抗体捕获了毒品分子而不会被基底表面的抗原捕获，因而残留较少。

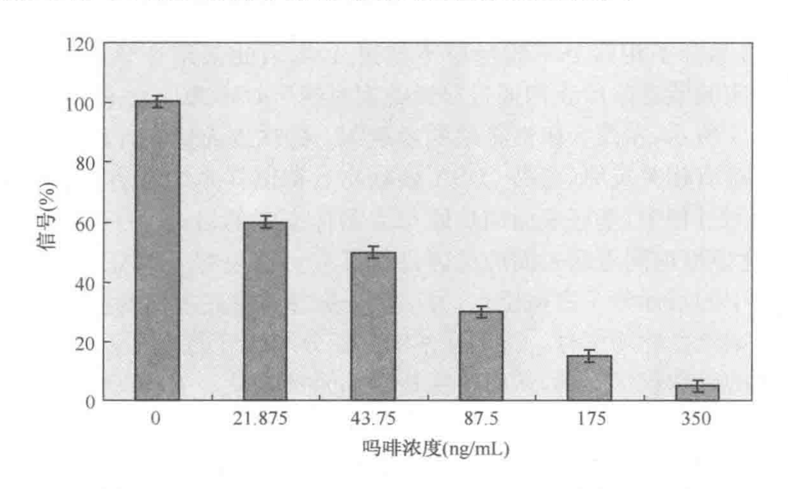


图 8.5　用 CCD 测得信号功率随吗啡浓度的变化示意图



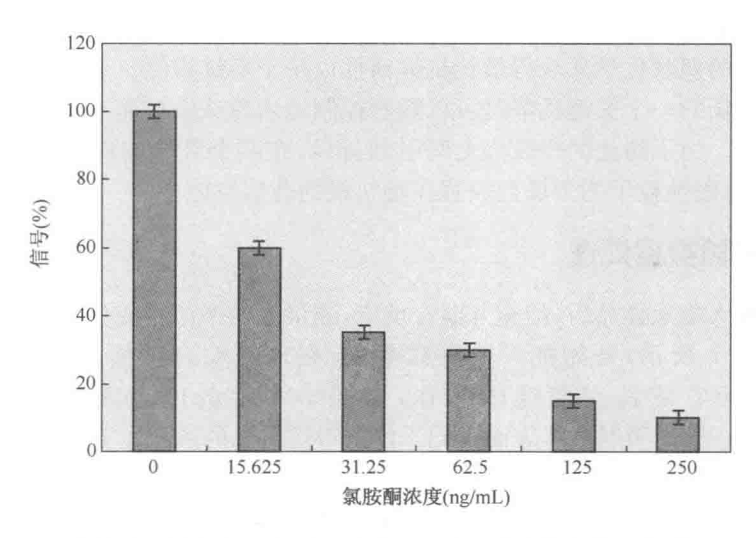


图 8.6 用 CCD 测得信号功率随氯胺酮浓度的变化示意图

实验证明，通过免疫技术在基底表面种植抗体捕获磁珠的方法来检测毒品是可行的，进而按照图 8.3 搭建了光学测试平台，进一步用实验测试表面残留的纳米磁珠对载体表面倏逝波的影响。根据文献[27]，介质中倏逝波会受到表面光滑度、入射光波长、材料折射率等因素影响。实验中考虑到这些因素，分别采取了对应的方法措施，如对载体表面进行精细抛光，选用适当折射率的材料，在满足实验前提下尽量采用较长波长的激光器等。

8.4.4 实验说明

阵列式流体芯片是毒品分析的主要部分。采用光学透明的玻璃或者是塑料作为芯片的基底，并进行适当的化学修饰。将各种抗体分子用芯片点样仪分别固定在基底的不同位置上，并构建流道系统。唾液样品与纳米磁珠混合后通过流体系统进入到芯片表面所在的反应腔发生反应。

在保证足够的磁响应能力的前提下，需要合成尺寸尽可能小的超顺磁纳米磁珠，以保证较高的标记效率。实验方案采用在聚苯乙烯纳米颗粒中掺杂 FeCo 纳米颗粒，FeCo 是具有很强磁性的超顺磁颗粒，其净磁矩大约是同样尺寸的 Fe_3O_4 的 10 倍，这样可以保证在足够的磁响应能力的条件下获得足够小的纳米磁珠。本实验首先合成粒度均一的 FeCo 纳米颗粒，并表征其磁滞回线，确保其具有高磁饱和强度以及超顺磁性，然后在聚苯乙烯纳米颗粒合成的同时将其掺入进去，通过控制实验条件，合成一系列尺寸和不同掺杂含量的纳米磁珠，通过实验最后确定纳米

磁珠的最佳配方。另外还需要对纳米磁珠进行适当的化学修饰，用于连接抗体，还要摸索合适的偶联化学来获得最佳抗体活性以用于后续检测。

使用磁场的一个关键优势是可以随意控制纳米磁珠颗粒而不会破坏生物基质的内部结构。为了防止两个磁极之间引起排斥，在两个载体塑料板之间加入了双面胶带，含有磁性粒子的干燥剂放置在塑料板的薄层空腔中。

8.4.5 实验数据处理

实验加入唾液样品后，经充分混合反应，测量光功率信号变化。

如图 8.7 所示，开始加入待测样本后，磁珠颗粒自动捕捉样本中的抗体(图 8.7(a))。电磁铁交替通电工作，混合 30s 后载体表面残留纳米磁珠(图 8.7(b))，激光照射载体表面，用 CCD 测得反射光的散点图若干帧，由 CCD 的像素计算出每一帧的光强值并累加求和记录总的光强值 $P1$。上表面磁铁停止工作，下表面磁铁接通产生磁场，激光照射载体表面，用 CCD 测得反射光的散点图，与步骤 1 中相同帧数，计算出每一帧的光强值并累加求和记录总光强值 $P2$。断开下表面磁铁驱动电流，接通上表面磁铁电流驱动器，上表面磁铁会产生磁场，使得未被基底抗体捕获的纳米磁珠脱离基底(图 8.7(c))。激光照射载体表面，用 CCD 测得反射光的散点图，与步骤 1 中相同帧数，计算出每一帧的光强值并累加求和记录总光强值 $P3$。

通过 CCD 传感器对反射光功率的定量分析，可以得到不同浓度的毒品分子与反射光功率的对应曲线。反之，通过标定的曲线，可以推出待测毒品溶液的浓度。

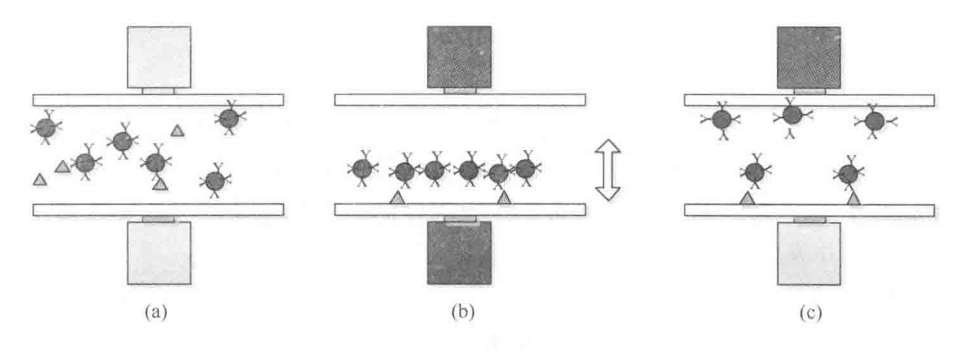


图 8.7 纳米磁珠试验情况

9 禁毒技术最新进展及展望

9.1 禁毒技术的新进展

目前,禁毒技术体系已经实现了毒品种植源监测、毒品生产点侦测、毒品行李(人员)夹带贩运现场快检以及吸毒人员现场快速筛查全流程的覆盖,打击毒品犯罪的技术手段和设备都得到了长足的发展。

就毒品种植源检测来说,目前,对于大面积种植的毒品原作物,卫星成像技术已经能够从分辨率上保障毒品种植源的有效发现。根据典型毒品原作物在图像学上的形态特征、颜色特征以及花期前后作物在颜色和形态上的变化等特性,能够通过卫星遥感图像、航拍图像等手段,通过智能图像分析技术,自动地对敏感区域内的毒品种植进行有效监测。目前,我国最新部署的高分卫星光学分辨率达 1 m 左右,国际上最先进的商用卫星光学分辨率为 0.41 m,对于大规模的毒品种植已经可以通过图像分析中的光谱特征比对技术进行一些初步的情报预判。

在毒品生产点监测方面,对于事前通过侦测手段发现的可疑易制毒化学品生产窝点,可以在附近通过被动红外探测技术对可疑点生产过程中产生并排放到低空的易制毒化学品蒸气团进行检测,即可有效解决禁毒任务中隐藏制毒窝点的遥测问题[28]。将此技术用于公安禁毒领域,能够很好地满足当前禁毒工作的需要,具有重要的实际意义。

在行李(人员)夹带毒品监测方面,目前,痕量毒品监测技术已经成熟,如离子迁移谱技术,现在的研究重点是通过非辐射源的方式实现痕量物品的高效电离。

针对海关、物流等大型物流集装车场景下的毒品夹带快速监测,目前,中子监测技术已经基本成熟,能够满足这种场合下的大规模高通量的物品筛查任务。

针对体内藏毒的快速检测,电子鼻技术(检测呼出气体气味)和 X 光成像技术的配合使用,可以快速地实现可疑人员的排查。目前,电子鼻产品已经便携化,X 光行李(人员)毒品夹带检测设备也已经实现了车载化,可以迅速地对交通集散中心、大型娱乐场所等大规模人群进行现场快速排查。

太赫兹技术是一种无损检测技术,通过分析毒品分子的远红外振动光谱和生物大分子的远红外振动模式,基于太赫兹技术的成像技术和吸收光谱分析技

术的毒品检测设备原型研制已经在实验室取得了重大进展，有望于近年内投入使用。

在吸毒人员的快速筛查方面，基于磁纳米免疫技术的唾液检测和基于气敏传感器的呼出气体检测技术因其使用方便快捷，对人体无任何损害，安全可靠，适用于高通量人群检测，近年来也得到了迅速发展。

9.2 公安部毒品信息系统建设的新进展

按照公安部“金盾工程”二期建设项目部署，公安部禁毒局积极采取有效措施加快推进全国易制毒化学品管理信息系统建设。2012 年，系统在北京、上海、江苏等地开展试点，逐步在河南、江西、海南、甘肃等地开展应用。制定和颁布了《易制毒化学品购买、运输许可(备案)电子证明使用管理办法(暂行)》，统一了易制毒化学品电子证格式和数据交换标注，建成了全国统一的易制毒化学品电子证数据核查中心，初步实现了全国系统与已经建设应用地方易制毒化学品系统的数据交换。全国所有省份都应用了易制毒化学品管理信息系统对易制毒化学品实行网上办证和信息化管理，在方便企业办证的同时，也提升了易制毒化学品管理水平，为下一步实现易制毒化学品系统全国联网核查、数据监管和深化系统应用打下了基础。

1）禁毒情报研判系统建设

大力推动禁毒情报研判系统(DIAS)等信息系统的实战应用，协助破获毒品案件特别是大要案件成效初显。充分利用动态管控系统，开发戒毒康复人员“就业安置”登记模块，顺利实现吸毒人员动态管控系统与机动车驾驶人信息库的资源共享，联合交管部门开展“毒驾”治理工作，积极教育挽救吸毒人员，有效减少涉毒安全隐患。升级完善全国禁毒堵源截流指挥系统，提高查缉工作的准确性和针对性。加快公安部易制毒化学品管理信息系统建设，2013 年 1 月 1 日正式启用全国易制毒化学品管理信息系统。

逐步完善 DIAS 功能模块、运行资源和情报研判功能，部署组建专业研判队伍，制定工作规范，组织开展应用操作培训，推动全国公安禁毒部门和相关警种广泛应用系统，探索总结“网上作战”技战法，助力 DIAS 实战应用取得显著成效。2012 年，全国禁毒部门运用 DIAS 直接破获毒品案件 929 起，辅助破案近万起。多地禁毒部门运用 DIAS 进行研判，成功地破获大批跨省区、跨地域、团伙化、网络化贩毒大案。江苏无锡成功破获公安部毒品目标案件 1 起，捣毁 1 个跨区域贩毒团伙及其毒品加工厂，抓获嫌疑人 13 名，缴获毒品 13.5 kg；广西桂林成功破获公安部毒品目标案件 1 起，抓获嫌疑人 15 人，缴获易制毒化学品黄樟油 9.5 t；宁夏吴忠成功破获公安部跨国毒品目标案件，抓获嫌疑人 8 名，缴获海洛因 8.4 kg。



2）毒品样品库和信息数据库的建设

充实毒品样品库，明确毒品样品和制毒化学品样品筛选规则。国家毒品实验室牵头完成2011年和2012年全年海洛因、冰毒晶体、片剂毒品样品、鸦片、可卡因等毒品样品的选样建库工作。在完成2011年度缴获样品分析的基础上，将海洛因原产地特征、生产批次关联性判别、掺杂物和稀释剂及纯度变化等数据，冰毒晶体的合成路线、易制毒化学品原料、异构体和纯度等数据以及片剂毒品的物理特征、掺杂物和稀释剂等数据纳入缴获毒品特征数据库。

3）开展常态化毒品特征分析工作

完成对2011年度缴获的海洛因、甲基苯丙胺晶体和片剂毒品的剖析，判别毒品产地来源，发现了“海洛因中添加吡拉西坦等掺杂物形成复方海洛因”、“冰毒片剂中添加海洛因以加速滥用者成瘾性”和“金三角冰毒片剂中冰毒原料——麻黄碱复方制剂生产厂家主要是东南亚国家而非我国”等一系列新情况，为宏观判断我国毒情提供了科学依据。开展广州、贵阳、乌鲁木齐等地海洛因案件和天津、杭州等地冰毒晶体案件以及武汉、广州等地片剂毒品案件的样品分析工作，获取串并案件的战术情报，促进毒品剖析技术和结论快速地应用于禁毒实战部门。

4）实验室质量体系建设

常态化地参加世界性盲测活动，提高实验室检测能力，国家毒品实验室作为国内唯一参加单位，参与UNODC组织的每年两次全球性“国际共同测试运动”的全部项目（包括缴获样品和生物样品）和世界上最高水平的盲测活动之一——英国政府化学家实验室（LGC）每年四次毒品生物样品盲测活动。自主合成制备了海洛因、甲基苯丙胺和氘代吗啡等20余种标准物质，向各地提供数百瓶标准物质，吗啡盐酸盐、可卡因盐酸盐和氘代吗啡等标准物质的制备（合成）方法的发明专利已于2012年获国家知识产权局受理并公告。

9.3 物联网时代的毒品检测传感技术

由于微纳米材料和MEMS技术发展，前文介绍的电子鼻、离子迁移谱等设备已经从小型化向微型化发展，可以相信的是，在传感器从单体到传感网再到物联网这一发展过程中，已经完成微型化和便携化的毒品监测设备必将作为物联网中的感知终端的形式而存在，毒品监测也从单一任务转变成众包任务。物联网时代的传感器终端具有智能片上系统、计算资源虚拟调度、终端协同计算和自主组网通信等特性，将极大地改变现有毒品、毒气检测模式，可以实现特定对象的自主发现和预警，对隐藏的挥发性毒源的区域自动嗅探和定位（基于痕量技术的），基于体测技术的图像内容的自动判定、预警信息的推送等。

可以期待的是，物联网时代的毒品监测传感技术的发展已经不再限于单个传

感器个体的设计，所采用的技术也不再是单一传感技术的简单应用，而是在物联网和云计算理念下的系统架构方面的统一设计，是多种监测技术的智慧集成应用，毒品监测的工作模式也将从人工操作向自主检测、智慧判断和主动预警方向发展。

上述物联网架构下的毒品检测传感网的实现，也必将催生各个方向上的应用拓展。基于类似的检测原理，在社会公共安全保障方面的毒气检测以及在社会民生方面的大气污染检测等，也必将是智能气体传感网的用武之地。

附录 A　常见毒品和易制毒化学品

A.1　常见毒品

1）传统毒品

传统毒品常见的有鸦片、吗啡、海洛因、大麻和可卡因等。

（1）鸦片：又称阿片，俗称大烟。鸦片是一种天然产物，系未成熟的罂粟果用刀割裂后渗出的白色浆液在空气中晾干而得到的黑色膏状物，也是世界上最早的毒品。鸦片中含有 20 多种生物碱，其中吗啡的含量约占 10%左右。

（2）吗啡：鸦片中所含的一种主要生物碱，是从鸦片中提炼出来的白色结晶粉末。它的毒性是鸦片的 8～10 倍。滥用者多数采用静脉注射的方法，静脉注射吗啡的效果比吸食鸦片强烈 10～20 倍。图 A1 是罂粟、鸦片和吗啡三类毒品的实物图。

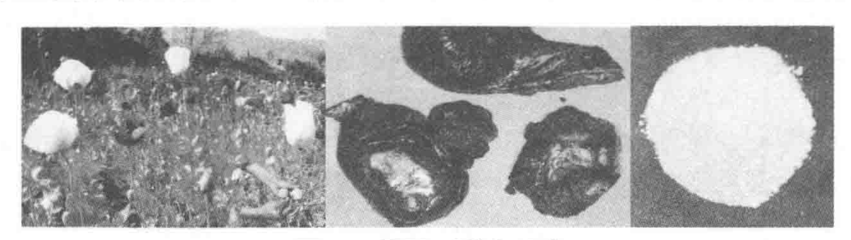


图 A1　罂粟、鸦片和吗啡

（3）海洛因：是鸦片系列毒品中最纯净的精制品，是吗啡二乙酸的衍生物，其化学名称为盐酸二乙酰吗啡，是从吗啡中提炼出来的一种白色粉末，是一种国际上公认的最著名、也是使用最广泛的毒品，又称“白粉”，是目前我国吸毒者吸食和注射的主要毒品之一。纯净的海洛因为白色、有苦味的粉末（见图 A2），多用玻璃纸包装，以保持干燥。海洛因进入人体后，直接作用于人的中枢神经系统，是一种极易上瘾且极难戒除的毒品，被人称为“毒中之毒”。海洛因的毒性是吗啡的 2～4 倍。

（4）大麻：是桑科植物大麻的制品，通常是大麻植物的嫩枝、叶子和花碾碎晒干后的混合物（见图 A3）。大麻是当今世界上最廉价、最普及的毒品，大麻类毒品的主要活性成分是四氢大麻酚。大麻可吸食、饮用、吞服，也可注射。长期吸食大麻肺癌的发病率增高，可使人失去复杂的操作能力和驾驶机动车的能力，造成意外事故。大麻的浓缩物叫“哈希什”，其毒性比大麻叶要强两三倍。

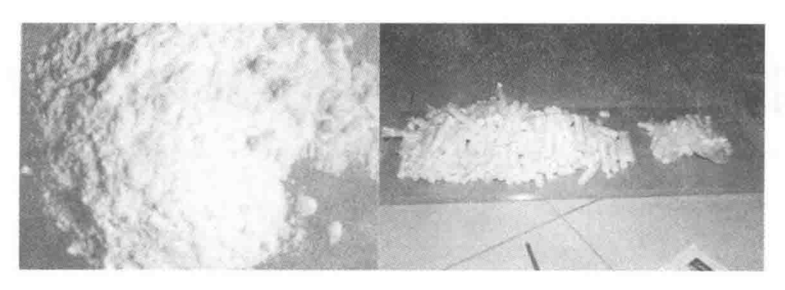


图 A2　海洛因




图 A3　大麻

(5) 可卡因:是古柯叶的主要生物碱,通过化学方法从古柯叶中提取出来。古柯属植物广泛种植于西亚和秘鲁。可卡因一般为纯白、灰白粉末(见图 A4),有特殊气味,是一种极强烈的局部麻醉药品,通过鼻孔吸食会产生一种高度愉快的感觉,一定剂量后会致幻,大剂量使用会过分兴奋激动,周身颤抖,从而导致中枢神经的传导受阻,甚至死亡。

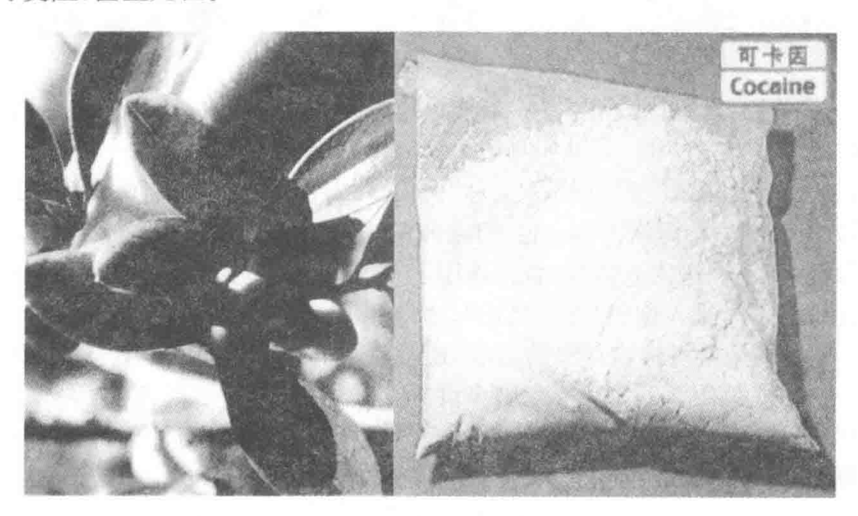


图 A4　古柯叶与可卡因



2) 新型毒品

常见的新型毒品有冰毒、摇头丸、K 粉、咖啡因、三唑仑，此外还有安纳咖、氟硝安定(氟硝西泮)、麦角乙二胺(LSD)、安眠酮(甲喹酮)、丁丙诺啡、地西泮及有机溶剂和鼻吸剂等。目前，全世界苯丙胺类兴奋剂的吸食人数仅次于大麻，居第二位。新型毒品犯罪呈泛滥趋势，青少年群体尤其受害严重。冰毒、摇头丸、K 粉、麻黄素(麻黄碱)片等毒品购买、携带、吸食方便，成瘾快，依赖性强，危害比传统毒品更大。

(1) 冰毒：化学名称为甲基苯丙胺，外观为纯白结晶体(见图 A5)，故被称为"冰"(ice)。对人体中枢神经系统具有极强的刺激作用，且毒性强烈。冰毒的精神依赖性很强，吸食后会产生强烈的生理兴奋，大量消耗人的体力和降低免疫功能，严重损害心脏、大脑组织甚至导致死亡，还会造成精神障碍，表现出妄想、好斗、错觉，从而引发暴力行为。

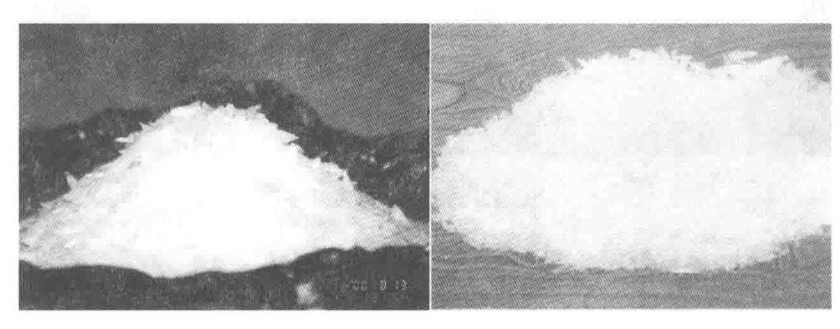


图 A5　冰毒

(2) 摇头丸：是冰毒的衍生物，以 MDMA 等苯丙胺类兴奋剂为主要成分，具有兴奋和致幻双重作用，滥用后可出现长时间随音乐剧烈摆动头部的现象，故称为摇头丸。外观多呈片剂，五颜六色(见图 A6)。服用后会产生中枢神经强烈兴奋，出现摇头和妄动，行为失控，思想偏执，极易引起危害社会的行为发生。

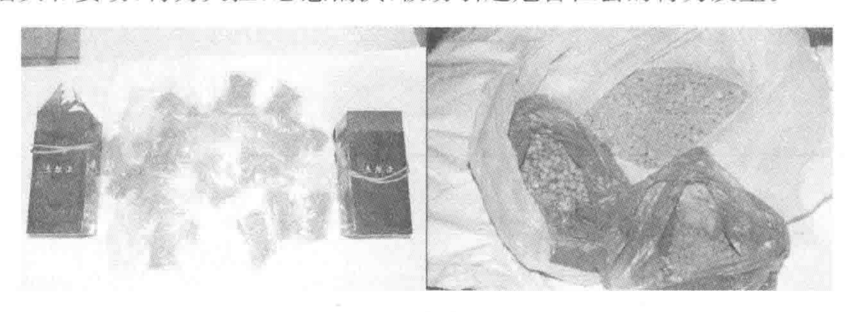


图 A6　摇头丸

(3) K 粉：即氯胺酮，静脉全麻药。白色结晶粉末(见图 A7)，无嗅，易溶于水，

通常在娱乐场所滥用。服用后听快节奏音乐便会强烈扭动，会导致神经中毒反应、精神分裂症状，出现幻听、幻觉、幻视等，对记忆和思维能力造成严重的损害。

（4）咖啡因：为化学合成或从茶叶、咖啡果中提炼出来的一种生物碱（见图A7）。大剂量长期使用会对人体造成损害，引起惊厥、心律失常，并可加重或诱发消化道溃疡，甚至导致吸食者下一代智能低下、肢体畸形，同时具有成瘾性，停用会出现戒断症状。

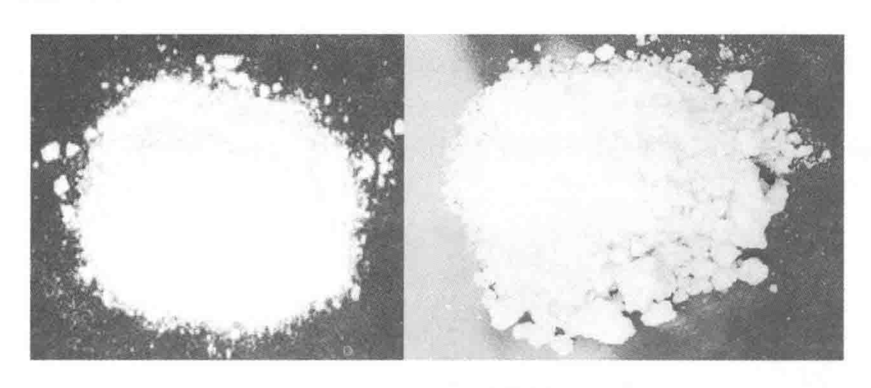


图 A7　K 粉和咖啡因

3）传统毒品与新型毒品的对比

传统毒品与新型毒品的对比见表 A1。

表 A1　传统毒品和新型毒品的对比

	传统毒品	新型毒品
代表品种	鸦片、海洛因、可卡因、大麻等	冰毒、摇头丸、麻古、K 粉等
来源	罂粟、古柯、大麻等原植物或加工的半合成类毒品	大部分是化学合成
对人体的作用	镇痛、镇静为主	兴奋、抑制、致幻
滥用方法	吸烟式或注射	口服或鼻吸式
滥用与犯罪的关系	吸食前为了获取毒资而杀人、抢劫、盗窃	吸食后行为失控造成暴力犯罪
滥用场所	隐蔽	娱乐场所或聚众

A.2　易制毒化学品

易制毒化学品是指国家规定管制的可用于制造麻醉药品和精神药品的化学原料和配剂。表 A2 列出 3 类易制毒化学品，它们具有以下 3 个特性：

（1）合法性：大多数易制毒化学品是工农业生产或人们日常生活中的重要原



料和试剂。

（2）制毒性：流入非法渠道可用于制造毒品。

（3）管制性：国家对易制毒化学品的生产、经营、运输、使用、进口、出口实行严格的管制。

表 A2　易制毒化学品种类

类别	化学品
类Ⅰ（11 种和 1 个麻黄素类）	1-苯基-2-丙酮 3，4-亚甲基二氧苯基-2-丙酮 胡椒醛 黄樟素 黄樟油 异黄樟素 N-乙酰邻氨基苯酸 邻氨基苯甲酸 麦角酸 麦角胺 麦角新碱 麻黄素、伪麻黄素等
类Ⅱ（5 种）	苯乙酸 醋酸酐 三氯甲烷 乙醚 哌啶
类Ⅲ（6 种）	甲苯 丙酮 甲基乙基酮 高锰酸钾 硫酸 盐酸

附录B　常见毒品实验室鉴定技术概要

经分离、净化的检液即可进行定性分析，由于从生物检样中分离出的毒品含量较低，因此要用灵敏度较高的方法分析。常用的定性分析有薄层色谱、气相色谱、液相色谱、颜色反应、沉淀反应、紫外吸收光谱等。颜色反应和沉淀反应分析方法灵敏度低，专属性差，不易检出低含量、化学结构相似的同类毒品，当杂质去除不彻底时分析结果不可靠。其他几种分析方法灵敏度高，专属性强，不易受杂质的干扰。尤其是气相色谱-质谱（GC-MS）、气相色谱-红外光谱（GC-IR）、液相色谱-质谱（HPLC/MS）等联用分析法，灵敏度高，专属性强，是分析毒品及其代谢物最为常用的方法。

B.1　薄层色谱

固体吸附剂与溶液接触时，既可吸附溶剂分子也可吸附溶质分子，两者为了占据吸附剂表面位置就会产生相互竞争。在静态下，它们之间的竞争会达到暂时的平衡，但是在层析分析过程中，溶剂不断供给，因而平衡就会不断变更。溶质分子 A 和溶剂分子 S 之间在吸附剂固体表面的竞争可用下式表达：

$$A(\text{移}) + nS(\text{吸}) = A(\text{吸}) + nS(\text{移})$$

式中：A(移)为移动相中的溶质分子；S(移)为移动相中的溶剂分子；A(吸)为吸附剂表面上的溶质分子；S(吸)为吸附剂表面上的溶剂分子。n 为竞争过程中，被溶质分子顶替出来的已吸附的溶剂分子数目。溶质和移动相互竞争所建立的平衡表示为：

$$K = \frac{[A(\text{吸})][S(\text{移})]}{[A(\text{移})][S(\text{吸})]}$$

当不断输送新鲜溶剂时，由于平衡常数 K 不变，则必然有一部分溶质被顶替出来，溶剂分子的吸附量增多，溶质分子的吸附量大大减少，这就是溶质的解吸过程。

如果溶液中存在着两种或两种以上的溶质，那么固体吸附剂首先吸附和它亲和力大的溶质，吸附的量多，结合得相对较牢。相反，与它亲和力弱的溶质分子在



竞争过程中被吸附得少，结合得相对较松。这种不同溶质在吸附剂表面吸附能力的差别就是吸附剂能将混合物各组分分离的基础。当一滴混合物的样品溶液滴于薄层板上的时候，全部溶质和溶剂都吸附于原点上，它用溶剂展开时，由于溶剂与其竞争的结果，此时吸附物部分解吸，解吸过程也遵循竞争规律，亲和力小的吸附物容易解吸，当展开剂带着解吸后的溶质向前移动时又遇到新的吸附剂，于是又重新吸附，这时仍遵循竞争规则。因为不断供给新鲜的展开剂，它带着解吸后的溶质不断前移，随着吸附—解吸—吸附过程的反复进行，其结果必然是亲和力大的溶质移动得慢些，容易解吸的移动得快些，这样不同的物质就彼此分开了，最终在薄层板上形成彼此分离的斑点。测定斑点至原点的距离和溶剂前沿至原点的距离后，即可计算其 R_f 值(比移值)。在一定的操作条件下，各组分的 R_f 值是一特征值。因此，可利用 R_f 值定性分析毒品。溶剂前沿指展开剂沿薄层板上升的最前缘，起始线一般距薄层板底边 1 cm 左右，在此线上点滴样品。原点是指起始线上样品的滴加处。R_f 值等于组分斑点中心至原点距离除以溶剂前沿至原点的距离。例如，A 组分：$R_f=a/c$，B 组分：$R_f=b/c$。式中：R_f 表示比移值；a 表示 A 组分斑点中心到原点的距离；b 表示 B 组分斑点中心到原点的距离；c 表示展开剂前沿线到原点的距离。

B.2　气相色谱法(GC)

气相色谱法是目前在毒品分析中应用最为广泛的分析手段之一，所使用的仪器称为气相色谱仪。它实际上是一种物理分离的方法：基于不同物质物化性质的差异，在固定相(色谱柱)和流动相(载气)构成的两相体系中具有不同的分配系数或吸附能力。此法具有仪器分析法特有的优点，对于毒品检验是其他的分析仪器所不能替代的。

1) 气相色谱基本原理

气相色谱是色谱中的一种，与其他种类色谱比较，气相色谱在仪器和操作上虽然有差别，但其分离原理是一致的。它同样有两个相：流动相和固定相。流动相(即载气)为氮、氦等惰性气体；固定相则是添装在金属或玻璃柱内的某种固体吸附剂或涂抹在多孔惰性担体(如硅藻土)表面的高沸点有机化合物，即固定液。按固定相所处的物理状态，气相色谱又可分为气固色谱和气液色谱两种。气固色谱的固定相为固体材料，如硅胶、活性炭或氧化铝等；气液色谱固定相即为担体表面的固定液。气相色谱分析时，两相做相对运动，载气以恒定的流速连续通过固定相，样品中各组分在色谱柱内的分布情况可以用它们在两相中的量或浓度比例，即分配系数 K 的差别来描述。

$$K=\frac{\text{组分在固定相中浓度}}{\text{组分在载气中浓度}}=\frac{C_s}{C_g}$$

检验样品经处理后，由注射器注入汽化器，并升温汽化为气体，随载气流入分离色谱柱，某些先进的气相色谱仪可通过计算机控制其流速、气体压力、分流和不分流等操作。检材组分流入色谱柱后，在柱中进行分离，色谱柱又分为填充柱和毛细管柱，现大多都采用几十米长的石英毛细管柱，柱内壁涂附固定相，在一定的分离条件下（如温度、流速、程序升温），检材中各化学组分在固定相和流动相之间的分配比不相同，随着载气的不断流动，各组分先后被分离开来，并先后进入鉴定检测系统的检测器。一个组分可得到一个电响应信号，表现为输出一个色谱峰。根据分析对象的不同，检测器有多种多样，如热导、氢火焰、电子捕获、氮磷检测器等。组分在检测器中得到一个电信号，被放大后的信号输出进入数据处理系统，由计算机或记录仪记录贮存，并通过软件对所得数据进行分析处理。最后这些通过检测器的检材组分和载气一起被排入大气或吸收处理。气相色谱法定性是采用色谱峰的保留时间来确定，保留时间是指从进样开始计时到出现某一组分色谱峰的时间。一个组分在检测器上得到一个响应，得出一个色谱峰。当色谱的分离条件和操作参数都不发生变化时，同一组分的保留时间不变，据此，如果我们有标准样品，在同样的色谱条件下得到保留时间与检材中组分的保留时间进行比较，若相同，就可以认定标准样品与检材组分是相同的组分，从而定性。气相色谱法定量则主要是根据色谱峰面积的大小乘以定量校正因子来确定，峰面积现大多采用面积积分仪，通常的气相色谱仪数据工作站都能处理这些问题。气相色谱法的缺点是设备仪器价格昂贵，需要的技术水平高，操作有一定的难度，并且在毒品的定性定量时都需要色谱纯的标准样品。目前气相色谱法是毒品分析中应用最广的一种方法。图 B1 显示了气相色谱仪的工作流程图。

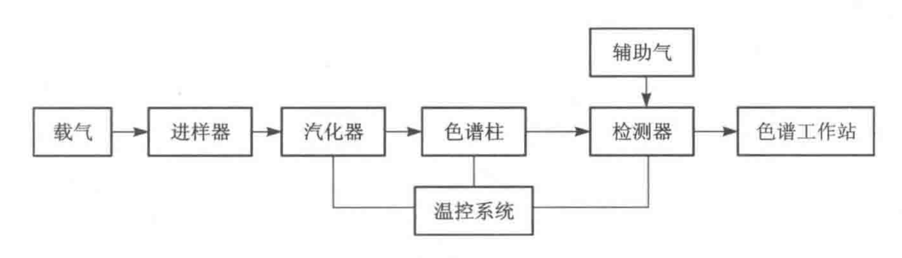


图 B1　气相色谱仪工作流程图

2）气相色谱仪的组成

（1）载气系统：载气系统包括气源、气体净化器、气路控制系统。载气是气相色谱过程的流动相，原则上说只要没有腐蚀性，且不干扰样品分析的气体都可以作



载气。常用的有 H_2、He、N_2、Ar 等。在实际应用中载气的选择主要是根据检测器的特性来决定，同时考虑色谱柱的分离效能和分析时间，例如氢火焰离子化检测器中，氢气是必用的燃气，用氮气作载气。载气的纯度、流速对色谱柱的分离效能、检测器的灵敏度均有很大影响，气路控制系统的作用就是将载气及辅助气进行稳压、稳流及净化，以满足气相色谱分析的要求。操作气相色谱仪如何选用不同气体纯度的气源做载气和辅助气体？原则上讲，选择气体纯度时，主要取决于分析对象、色谱柱中填充物以及检测器。建议在满足分析要求的前提下，尽可能选用纯度较高的气体。这样不但会提高(保持)仪器的高灵敏度，而且会延长色谱柱和整台仪器(气路控制部件、气体过滤器)的寿命。实践证明，作为中高档仪器，长期使用较低纯度的气体气源，一旦要求分析低浓度的样品时，要想恢复仪器的高灵敏度有时十分困难。对于低档仪器，做常量或半微量分析，选用高纯度的气体，不但增加了运行成本，有时还增加了气路的复杂性，更容易出现漏气或其他的问题而影响仪器的正常操作。另外，为了某些特殊的分析目的要求特意在载气中加入某些“不纯物”，如分析极性化合物时添加适量的水蒸气，操作火焰光度检测器时，为了提高分析硫化物的灵敏度而添加微量硫。载气系统在参与色谱过程的同时，为样品各组分在色谱柱中运行提供动力，并将分离组分输至监测器进行检测，起到“运输工具”的作用。

(2) 进样系统：进样系统包括进样器和汽化室，它的功能是引入试样，并使试样瞬间汽化。气体样品可以用六通阀进样，进样量由定量管控制，可以按需要更换，进样量的重复性可达 0.5%。液体样品可用微量注射器进样，重复性比较差，在使用时，注意进样量与所选用的注射器相匹配，最好是在注射器最大容量下使用。工业流程色谱分析和大批量样品的常规分析上常用自动进样器，重复性很好。在毛细管柱气相色谱中，由于毛细管柱样品容量很小，一般采用分流进样器，进样量比较多，样品汽化后只有一小部分被载气带入色谱柱，大部分被放空。汽化室的作用是把液体样品瞬间加热变成蒸气，然后由载气带入色谱柱。

(3) 分离系统：分离系统主要由色谱柱组成，是气相色谱仪的心脏，它的功能是使试样在柱内运行的同时得到分离。色谱柱基本有两类：填充柱和毛细管柱。填充柱是将固定相填充在金属或玻璃管中(常用内径 4 mm)。毛细管柱是用熔融二氧化硅拉制的空心管，也叫弹性石英毛细管。柱内径通常为 0.1～0.5 mm，柱长 30～50 m，绕成直径 20 cm 左右的环状。用这样的毛细管作分离柱的气相色谱称为毛细管气相色谱或开管柱气相色谱，其分离效率比填充柱要高得多，可分为开管毛细管柱、填充毛细管柱等。填充毛细管柱是在毛细管中填充固定相而成，也可先在较粗的厚壁玻璃管中装入松散的载体或吸附剂，然后拉制成毛细管。如果装入的是载体，使用前在载体上涂渍固定液成为填充毛细管柱气-液色谱，如果装入

的是吸附剂，就是填充毛细管柱气-固色谱，这种毛细管柱近年已不多用。开管毛细管柱又分为以下 4 种：①壁涂毛细管柱：在内径为 0.1～0.3 mm 的中空石英毛细管的内壁涂渍固定液，这是目前使用最多的毛细管柱。②载体涂层毛细管柱：先在毛细管内壁附着一层硅藻土载体，然后再在载体上涂渍固定液。③小内径毛细管柱：内径小于 0.1 mm 的毛细管柱，主要用于快速分析。④大内径毛细管柱：内径在0.3～0.5 mm 的毛细管，往往在其内壁涂渍 5～8 μm 的厚液膜。

（4） 检测器：检测器的功能是将柱后已被分离的组分的信息转变为便于记录的电信号，然后对各组分的组成和含量进行鉴定和测量，是色谱仪的眼睛。原则上，被测组分和载气在性质上的任何差异都可以作为设计检测器的依据，但在实际中常用的检测器只有几种，它们结构简单，使用方便，具有通用性或选择性。检测器的选择要依据分析对象和目的来确定。表 B1 列出几种常见的气相色谱检测器的性能。

表 B1　4 种常见的检测器性能

检测器	敏感度（检测限）	最小检测浓度	线性	适用范围
热导（TCD）	10^{-6}～10^{-8}mg/ml	1×10^{-7}	10^5	所有化合物
氢焰（FID）	10^{-13}g/s	1×10^{-9}	10^5～10^7	含碳有机物
电子捕获（ECD）	10^{-14}g/ml	1×10^{-10}	10^2～10^4	含卤及氧、氮化合物
火焰光度（FPD）	10^{-12}g/s（磷） 10^{-11}g/s（硫）	1×10^{-8}	10^2～10^3	硫、磷化合物

（5） 数据处理系统：数据处理系统目前多采用配备操作软件包的工作站，用计算机控制，既可以对色谱数据进行自动处理，又可对色谱系统的参数进行自动控制。

3） 气相色谱的特点

（1） 高分离能力：高效能气相色谱的独特优点是它的高分离能力。气相色谱一次分析 10～20 个组分的混合物是很容易的事，特别是近年来发展起来的毛细管色谱，它一次可以完成数百个组分的分离分析问题，这是其他分析技术无法比拟的。

（2） 高选择性：通过选用高选择性固定液，使对性质极为相似的组分间的分配系数有较大差别，以此来实现对同位素、有机化合物的各种异构体等的分离。

（3） 高灵敏度：高灵敏度检测器可检测 10^{-11}～10^{-13}g 物质。因此在痕量分析中，可以测定超纯气体、高聚物单体、超纯试剂中 1×10^{-6}～1×10^{-9}乃至于 10^{-12}级的杂质。这对法医科学、生物基础代谢、环境保护等部门的分析鉴定尤为适用。由于气相色谱的灵敏度高，故样品用量极少，一般一次分析只需几微克。



(4) 分析速度快：一般几分钟，多至几十分钟即可完成一个比较复杂混合物的分离和分析过程。采用计算机控制气相色谱分析，使操作及数据处理完全自动化，更能加快分析的速度。

(5) 仪器造价低：有利于普及推广。

(6) 适用范围广：在大量有机物分析、部分无机化合物分析中都有大范围的应用。

B. 3　高效液相色谱(HPLC)

在柱色谱法中，如果流动相为液相，则其色谱法就是液相色谱法。实际上液相色谱法是最早的色谱方法，由于它的分析速度慢、效率低，所以其发展较后来的气相色谱法慢。然而在 20 世纪 60 年代由于色谱理论和技术的发展，液相色谱法逐渐发展成高效液相色谱法，这使液相色谱法又获新生。传统液相色谱法中的主要问题是流动相流动时受到的阻力较大，柱子的长度受到限制，这样它的分离效能就比较低。而高效液相色谱法则是在一个封闭的流动管道中将流动相的压力增高，使之快速通过阻力很大的色谱柱。由于压力增高，流速增大，所以色谱柱中填料颗粒(载体)的直径可以减小，因此增大了填料的比表面积，提高了分离效能。

1) 高效液相色谱法基本原理

高效液相色谱法的基本概念及理论基础与气相色谱法基本一致，其不同之处是由流动相采用的液体和其他的性质差异所引起。液体是不可压缩的，其扩散系数只有气体的 $10^{-5} \sim 10^{-4}$，黏度比气体大 100 倍，密度比气体大 1 000 倍左右。这些差别对液相色谱的扩散和传质过程影响很大。Giddings 等人在气相色谱速率方程的基础上，根据液体与气体的性质差异，提出了液相色谱速率方程：

$$H = H_e + H_d + H_s + H_m + H_{sm}$$

式中：H 是理论塔板高度；H_e、H_d、H_s、H_m 和 H_{sm} 分别为涡流扩散项、纵向扩散项、固定相传质阻力项、流动相传质阻力项和滞留流动相传质阻力项。下面分别来阐述各种影响因素。

(1) 涡流扩散项 H_e：采用小粒度填料和提高柱内装填均匀性可减小涡流扩散项 H_e，提高柱效。

(2) 纵向扩散项 H_d：当试样组分在流动相带动下流经色谱柱时，由分子本身运动引起的纵向扩散导致的色谱峰展宽，由于液相色谱中流动相为液体，黏度比载气大得多，柱温多采用室温，各组分在液体中的扩散系数比气体中小 4～5 个数量级。当流动相的线速度大于 1 cm · s^{-1} 时，纵向扩散项对色谱峰展宽的影响可以



忽略。

(3) 固定相传质阻力项 H_s:组分分子从流动相进入到固定液中进行质量交换的传质阻力,对由固定相的传质过程引起的峰展宽,可从改善传质、加快组分分子在固定相上的解吸过程加以解决。对液-液分配色谱,可以使用薄的固定相层,如采用化学键合相,此项可忽略。对吸附、排阻和离子交换色谱法,可使用小的颗粒填料来加以改善。

(4) 流动相传质阻力项 H_m:当流动相流过色谱柱内的填充颗粒形成流路时,由于处于边缘的分子与固定相的作用相对大于处于流路中心的分子,使得靠近填充物颗粒的组分分子流速要比流路中部的组分分子慢,引起了峰展宽,其大小取决于柱的直径、形状和填料颗粒的结构。采用小颗粒的填料,可以减少柱空间,有利于分配的平衡,从而提高柱效,减少峰展宽。

(5) 滞留流动相传质阻力项 H_{sm}:一些流动相会滞留在固定相颗粒的孔内,不同分子在滞留的流动相中扩散距离不同,从孔内出来的速度也不同,造成了峰展宽。采用颗粒小、微孔浅、孔径大的担体可减小 H_{sm}的影响。

对液相色谱来说,流动相的流速越小,H 值也越小,柱效率就越高,但很难找出 H 的极小值,因为在很小的流速下,分子扩散也不明显,对 H 值没有明显影响。可以使用较高的流速,柱效损失不大,有利于实现快速分离。较好的分离度与分析时间有关,每种混合物都有最合适的固定相和流动相体系,以及最佳的流速、温度等。

2) 高效液相色谱仪的组成

HPLC 仪系统一般由高压输液泵、进样装置、色谱柱、检测器、数据记录及处理系统等组成,其中高压输液泵、色谱柱、检测器是关键部件。有的仪器还有梯度洗脱装置、在线脱气机、自动进样器、预柱或保护柱、柱温控制器等,现代 HPLC 仪还有微机控制系统,进行自动化仪器控制和数据处理。制备型 HPLC 仪还备有自动馏分收集装置。图 B2 是高效液相色谱仪工作流程图。

(1) 高压输液泵:HPLC 仪利用高压输液泵输送流动相通过整个色谱系统,泵的性能好坏直接影响整个系统的质量和分析结果的可靠性。高压输液泵应具备如下性能:压力稳定,能连续工作,无脉冲;流量调节准确,范围宽,分析型应在0.1~10 mL·min^{-1}范围内连续可调,制备型应能达到

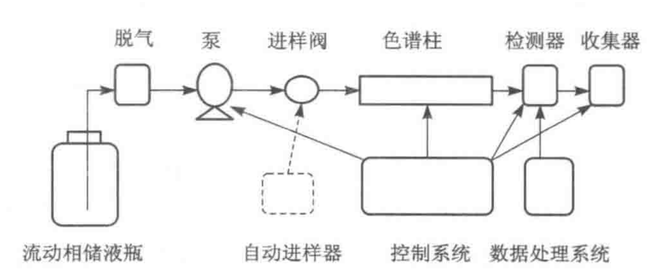


图 B2　高效液相色谱仪工作流程图



100 mL · min^{-1}；密封性能好、耐腐蚀、耐磨、维修方便等。

泵的种类很多，按输液性质可分为恒压泵和恒流泵。恒流泵按结构又可分为螺旋注射泵、柱塞往复泵和隔膜往复泵。恒压泵受柱阻影响，流量不稳定。螺旋泵缸体太大，这两种泵已被淘汰。柱塞往复泵的液缸容积小，易于清洗和更换流动相，特别适合于再循环和梯度洗脱；改变电动机转速能方便地调节流量，流量不受柱阻影响，其主要缺点是输出的脉冲性较大，现多采用双泵系统来克服。

(2) 进样装置：进样装置常见的有隔膜注射进样器、停流进样器、六通进样阀和自动进样器。

① 隔膜进样利用微量注射器将样品注入专门设计的与色谱柱相连的进样头内，可把样品直接送到柱头填充床的中心，死体积几乎等于零，可以获得最佳的柱效，且价格便宜，操作方便。但不能在高压下使用，此外隔膜容易吸附样品产生记忆效应，使进样重复性只能达到 1%～2%，加之能耐各种溶剂的橡皮不易找到，常规分析使用受到限制。

② 停流进样可以避免在高压下进样。但在 HPLC 中由于隔膜的污染，停泵或重新启动时往往会出现"鬼峰"，另一缺点是保留时间不准。在以峰的始末信号控制馏分收集的制备色谱中，效果较好。

③ 六通进样的关键部件由圆形密封垫(转子)和固定底座(定子)组成，可以直接向压力系统进样而不必停止流动相的流动。当六通阀处于进样位置时，样品用注射器注射入储样管，转至进柱位时，储样管内样品被流动相带入色谱柱。用六通阀进样，柱效率低于隔膜进样，但耐高压、进样量准确、重复性好、操作方便。

④ 自动进样一批可以自动进样几十个或上百个，可连续调节，重复性较高，用于大量样品的常规分析。

(3) 色谱柱：色谱柱承担分离作用，是色谱系统的心脏。对色谱柱的要求是柱效高、选择性好、分析速度快等。市售的用于 HPLC 的各种微粒填料如多孔硅胶以及以硅胶为基质的键合相、氧化铝、有机聚合物微球(包括离子交换树脂)、多孔碳等，其粒度一般为 3 μm、5 μm、7 μm、10 μm 等。

色谱柱按用途可分为分析型和制备型两类，尺寸规格也不同，大致有以下几种。

① 常规分析柱(常量柱)，内径 2～5 mm(常用 4.6 mm，国内有 4 mm 和 5 mm)，柱长 10～30 cm。

② 窄径柱，又称细管径柱、半微柱，内径 1～2 mm，柱长 10～20 cm。

③ 毛细管柱，又称微柱，内径 0.2～0.5 mm，柱长几十厘米到几十米。

④ 半制备柱，内径>5 mm。

⑤ 实验室制备柱，内径 20～40 mm，柱长 10～30 cm。



生产制备柱内径可达几十厘米。柱内径一般是根据柱长、填料粒径和折合流速来确定。色谱柱由柱管、压帽、卡套(密封环)、筛板(滤片)、接头、螺灯等组成。柱管多用不锈钢制成,压力不高于 70 kg · cm^{-2}时,也可采用厚壁玻璃或石英管,管内壁要求有很低的粗糙度。为提高柱效,减小管壁效应,不锈钢柱内壁多经过抛光。也有人在不锈钢柱内壁涂敷氟塑料以降低内壁的粗糙度,其效果与抛光相同。还有使用熔融硅或玻璃衬里的,用于细管柱。色谱柱两端的柱接头内装有筛板,是烧结不锈钢或钛合金,孔径取决于填料粒度。预柱是连接在进样器和色谱柱之间的短柱,一般长度为 30～50 mm,柱内径装有填料和孔径为 0.2μm 的过滤片,可以防止来自流动相和样品中的不溶性微粒堵塞色谱柱。预柱可以提高色谱柱使用寿命和防止柱效下降,但会增加峰的保留时间,降低保留值较小组分的分离效率。

(4) 检测器:检测器的作用是把洗脱液中组分的浓度转变为电信号,并由数据记录和处理系统绘出谱图来进行定性和定量分析。HPLC 的检测器要求灵敏度高、噪声低(即对温度、流量等外界变化不敏感)、线性范围宽、重复性好和适用范围广。

检测器按原理可分为光学检测器(如紫外、荧光、示差折光、蒸发光散射)、热学检测器(如吸附热)、电化学检测器(如极谱、库仑、安培)、电学检测器(电导、介电常数、压电石英频率)、放射性检测器(闪烁计数、电子捕获、氦离子化)以及氢火焰离子化检测器。按测量性质可分为通用型和专属型(又称选择性)。通用型检测器测量的是一般物质均具有的性质,它对溶剂和溶质组分均有反应,如示差折光、蒸发光散射检测器。通用型的灵敏度一般比专属型的低。专属型检测器只能检测某些组分的某一性质,如紫外、荧光检测器,它们只对有紫外吸收或荧光发射的组分有响应。按检测方式分为浓度型和质量型。浓度型检测器的响应与流动相中组分的浓度有关,质量型检测器的响应与单位时间内通过检测器的组分的量有关。检测器还可分为破坏样品和不破坏样品的两种。

① 紫外检测器(UVD)是 HPLC 中应用最广泛的检测器,用于有紫外吸收物质的检测。其作用原理和结果与常用的紫外可见分光光度计基本相同,服从朗伯-比尔定律,即检测器的输出信号与吸光度成正比,而吸光度与样品中某组分的浓度成正比。它的灵敏度高、噪声低、线性范围宽,对流速和温度均不敏感,可用于制备色谱,但在梯度洗脱时会产生漂移。UV 检测器分为固定波长检测器、可变波长检测器和光电二极管阵列检测器(PDAD)。

PDAD 是 20 世纪 80 年代出现的一种光学多通道检测器,它可以对每个洗脱组分进行光谱扫描,经计算机处理后,得到光谱和色谱结合的三维图谱。其中吸收光谱用于定性(确证是否是单一纯物质),色谱用于定量。常用于复杂样品(如生物样品、中草药)的定性定量分析。



② 示差折光检测器(RID)是一种通用型检测器,因为各种物质都有不同的折光指数,凡是具有与流动相折射率不同的组分,均可以使用这种检测器。它是根据折射率原理制成的,可以连续检测参比池流动相和样品池中流出物之间的折光指数差值,而这一差值和样品的浓度成比例关系。它不破坏样品,操作方便,但灵敏度偏低,不适用于痕量分析,对温度变化敏感,不能用于梯度洗脱。

③ 荧光检测器(FD)的作用原理和结构与常用的荧光分光光度计基本相同。它的优点是选择性好,灵敏度高(大多数情况下皆优于紫外吸收检测器),但线性范围较窄,应用范围也不普遍。

④ 质谱计(MS)灵敏、专属,能提供相对分子质量和结构信息,HPLC-MS 联用,既可以定量,也可以定性。而要对被测组分定性,其他检测器均需要标准品对照,MS 则不需要,是复杂基质中痕量分析的首选方法,HPLC-MS 现在已经成为可常规应用的重要的现代分离分析方法。

⑤ 数据处理和计算机控制系统:早期的 HPLC 仪器是用记录仪记录检测信号,再手工测量计算。其后,使用积分仪计算并打印出峰高、峰面积和保留时间等参数。20 世纪 80 年代后,计算机技术的广泛应用使 HPLC 操作更加快速、简便、准确、精密和自动化,现在已可在互联网上远程处理数据。计算机的用途包括 3 个方面:采集、处理和分析数据;控制仪器;色谱系统优化和专家系统。

3) 高效液相色谱仪的特点

高效液相色谱仪的特点有:

(1) 高压:供液压力和进样压力都很高,一般是 150 ～300 kg/cm^2,最高可达 500 kg/cm^2 以上。

(2) 高速:流动相流量可达 1～10 mL/ min,因此分离速度比经典柱色谱快。

(3) 高灵敏度:高效液相色谱仪上的检测器有紫外吸收检测器、示差折光检测器、电导检测器、荧光检测器等。这些检测器多半是基于光学原理的检测器,灵敏度很高,这样高效液相色谱的进样量可低至 0.01 μg。

高效液相色谱仪的主要优点是不需要将样品汽化,其应用范围远大于气相色谱,在自然界已知的约 300 万种有机化合物中,只有约 15%的低相对分子质量、低沸点、热稳定好的化合物可用于气相色谱分析,加上可转化成挥发性高、热稳定性好的衍生物的也不过 20%左右,而其余占有机物总数 80%的化合物几乎都可用液相色谱分析。高效液相色谱还可以作为制备色谱,因此近 20 年来,高效液相色谱的发展速度远高于气相色谱。这种色谱对气相色谱不能测定的高分子、大分子有机化合物都可测定,特别是在合成的毒品检验中具有非常好的效果。

B.4 气-质联用法

质谱仪是一种很好的定性鉴定用仪器，但对混合物的分析无能为力。色谱仪是一种很好的分离用仪器，但定性能力很差。色谱-质谱的联用，则结合了色谱对复杂基体化合物的高分离能力与质谱独特的选择性、灵敏度、相对分子质量及结构信息于一体，发挥了各自的专长，使分离和鉴定同时进行，具有广泛的应用领域。色谱可作为质谱的样品导入装置，并对样品进行初步分离纯化，因此色谱-质谱联用技术可对复杂体系进行分离分析。因为色谱可得到化合物的保留时间，质谱可给出化合物的相对分子质量和结构信息，故对复杂体系或混合物中化合物的鉴别和测定非常有效。在这些联用技术中，芯片-质谱联用(Chip-MS)显示了良好的前景，但目前尚不成熟，而气相色谱-质谱联用(GC-MS)和液相色谱-质谱联用等已经广泛用于药物分析。

色谱-质谱联用技术必须解决的主要问题有两大方面：一是如何实现接口，降低压力使色谱柱的出口与质谱的进样系统连接，达到两部分速度的匹配；二是必须除去色谱中大量的流动相分子。

气相色谱-质谱联用技术已比较成熟，它适于易挥发、半挥发性有机小分子化合物的分析。GC-MS 主要由 3 部分组成：色谱部分、质谱部分和数据处理系统。色谱部分和一般的色谱仪基本相同，包括柱箱、汽化室和载气系统，也带有分流/不分流进样系统，程序升温系统，压力、流量自动控制系统等，一般不再有色谱检测器，而是利用质谱仪作为色谱检测器。在色谱部分，混合样品在合适的色谱条件下被分离成单个组分，然后进入质谱仪进行鉴定。

气相色谱的流出物已经是气相状态，可直接导入质谱。GC-MS 联用是联用技术中困难较少的一种。在气相色谱和质谱两种技术之间，许多操作特性比较一致，即在气相、灵敏度、扫描时间匹配、连续流动、温度匹配等方面都较适应，最大的差异在于工作气压。由于色谱仪是在常压下工作，而质谱仪需要高真空，两者之间的工作压力相差几个数量级，如果色谱仪使用填充柱，必须经过一种接口装置——分子分离器，将色谱载气去除，使样品气进入质谱仪。如果色谱仪使用毛细管柱，则可以将毛细管直接插入质谱仪离子源，因为毛细管载气流量比填充柱小得多，不会破坏质谱仪真空。

GC-MS 的质谱仪部分可以是磁式质谱仪、四极质谱仪，也可以是飞行时间质谱仪和离子阱，目前使用最多的是四极质谱仪，离子源主要是 EI 源和 CI 源。

GC-MS 的另外一个组成部分是计算机系统。由于计算机技术的提高，GC-MS的主要操作都由计算机控制进行，这些操作包括利用标准样品(一般用



FC-43)校准质谱仪、设置色谱和质谱的工作条件、数据的收集和处理以及库检索等。这样，一个混合物样品进入色谱仪后，在合适的色谱条件下，被分离成单一组分并逐一进入质谱仪，经离子源电离得到具有样品信息的离子，再经分析器、检测器即得每个化合物的质谱。这些信息都由计算机储存，根据需要，可以得到混合物的色谱图、单一组分的质谱图和质谱的检索结果等。根据色谱图还可以进行定量分析。因此，GC-MS 是有机物定性、定量分析的有力工具。

作为 GC-MS 联用仪的附件，还可以有直接进样杆和 FAB 源等。但是 FAB 源只能用于磁式双聚焦质谱仪。直接进样杆主要是分析高沸点的纯样品，不经过 GC 进样，而是直接送到离子源，加热汽化后，由 EI 电离。另外，GC-MS 的数据系统可以有几套数据库，主要有 NIST 库、Willey 库、农药库、毒品库等。

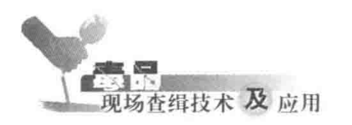
气相色谱-质谱联用(GC－MS)在所有联用技术中发展最完善，应用最广泛，它已成为有机物分析的主要定性手段之一。气相色谱是在常压下工作，而质谱是在真空下工作，因此两者联用主要是解决接口问题。接口的作用就是把经气相色谱柱分离而按顺序流出的各组分中的载气尽可能地除去，保留或浓缩待测组分，使近似大气压的气流转变成适合离子化装置的粗真空，并有效地将待测组分传递到质谱的离子源中进行电离，从而得到离子色谱图。这在刑事物证分析中对毒品、低分子有机物的定性、定量分析都有不可替代的作用。GC－MS 联用需要解决的另一个问题，就是质谱仪的扫描速度必须比色谱的出峰速度快，否则将会得到畸变的质谱图，而无法与标准谱图对比。现在这两个问题均已得到了很好的解决。气相色谱仪将复杂样品中的各组分分离，并通过接口将各组分顺序送入质谱仪的离子源中进行离子化。由质谱仪检测器检测到达的带电离子，再由计算机系统交互式地控制气相色谱、接口和质谱仪，进行数据的采集和处理，最后得出质谱图。由 GC－MS 联用可得到的信息如下：

(1) 总离子流色谱图(TIC)：它是指在离子源中生成的各种质荷比的碎片离子，在进入质量分析器之前，在离子源与质量分析器之间加入总离子流检测器，收集的部分离子信号经计算机处理，再现对应于色谱峰中每个峰的信号，称为总离子流色谱图。

(2) 质量色谱图(MC)：它是指在 GC－MS 分析过程中，质谱可对色谱中的每个峰做数次扫描，给出其相应组分的质谱图，通过计算机数据处理后，可以对一定质荷比的离子强度更新排序，并对应该离子出现的时间(一般可以用扫描序号表示)作图，得到质量色谱图。

(3) 重建总离子流图(RTIC)：它是指以质量色谱图 MC 中每个峰的极大值对不同扫描序号作图，可得到重建的总离子流图。

(4) 选择离子检测(SID)：它是指在对样品中的某些特定的微量组分进行分析



时，可把扫描仪选定的某一早期的GC－MS联用仪使用填充柱的方式进行。因为填充柱载气流量大，与质谱联用需有一个专用的接口，将过量的载气和样品分流出去。由于填充柱分离效率不高，柱中的固定液易流失，可造成质谱仪离子源的污染和本底的提高，所以后来将其改用为毛细管柱。毛细管柱的内径一般为0.22 mm，使载气流量大大降低到只有1～3 mL/min就可以实现毛细管柱与质谱的直接联用。通常使用的GC－MS联用接口有分流式和不分流式两种进样方式。分流式是在毛细管的出口处，通过一个限流的三通阀将部分载气与样品引入质谱仪中，其余部分放空，避免大量的样品进入质谱仪引起质谱离子源污染。但是分流操作会使灵敏度下降，对分析微量组分不利，这时可采用不分流进样方式，直接把毛细管柱与质谱连接，由此灵敏度可提高十多倍。一般可根据实际情况选用适当的连接进样方式。

B.5 液相色谱-质谱联用

气相色谱只适用于分离易挥发且热稳定性好的物质，因此其使用范围受到一定的限制。对于高沸点、热稳定性较差、相对分子质量较大的有机化合物，则需用液相色谱分析。由于质谱是对气相中的离子进行分析，而由气相色谱分离柱流出的组分也是气态，只是两者的压强有所不同而已，因此GC－MS联用比较容易。由于液相色谱的流动为高压液体，且流量要比气相色谱的载气高好几个数量级，所以液相色谱-质谱联用(LC－MS)比较困难。这就要求LC－MS联用选用的接口既能除去流动相，又能使被分析的物质分离，同时还要保证被分析样品的有效传递。目前常用的LC－MS接口是电喷雾电离(ESI)及大气压化学电离(APCI)接口，其应用领域极为广泛，例如对化工产品及农药的中间产物和杂质鉴定，生物大分子的测定，氨基酸序列结构研究等。LC－ESI－MS主要用于分析极性化合物和易受热分解化合物及大分子化合物，而LC－APCI－MS主要用于分析中等极性化合物和相对分子质量小于1 000的化合物，因此，可根据应用范围选用不同的接口。在LC－ESI－MS及LC－APCI－MS的谱图中，给出的是与准分子有关的以及多电荷离子的信息，很少给出化合物的碎片离子，这对化合物的结构分析非常不利。因此，ESI或APCI常与MS联用，利用碰撞诱导的碎裂(CID)，给出CID谱图，以便得到更多有关结构的信息。

B.6 原子光谱法

1) 原子发射光谱法

原子所发的光经棱镜或衍射光栅构成的分光器分光，得到按波长序列排列的





原子光谱。测定原子光谱线的波长及强度,确定元素的种类及其浓度的方法称为原子发射光谱分析法(AES)。AES 法能够用微量的试样同时进行数十种元素的定性和定量分析。通常用直接而适当的方法(电弧或者火花等)提供能量,使样品蒸发、汽化并激发发光。在做试样时,多数元素的灵敏度接近 1 μg/g。对液体试样能检出浓度为 1 μg/mL 的待测元素。此法对微量成分的分析很有用,试样可呈现为固体、气体或液体,并且对任何化合物都能进行分析。

在通常温度下,原子处于最低能量的基态。在激发光源的作用下,原子获得足够的能量,外层电子由基态跃迁到不同的激发态,处于激发态的原子跃迁回基态或较低激发态,发出不同波长的辐射。由最低激发态跃迁回基态发射的谱线称为共振线(最后线),一般为谱线强度的最强线。每种元素都具有特征谱线,可根据特征谱线进行定性分析。谱线的强度与基态原子数成正比,在特定条件下,基态原子数与试样中被测元素的浓度成正比,可据此进行定量分析。

原子发射光谱分析仪主要由光源(激发装置)、分光系统(光谱仪)和测光系统(检测器)三部分构成。光源的作用就是提供能量使试样中的组分蒸发离解为气态原子,然后使这些气态原子激发,使之发生特征光谱。激发试样发光的光源一般是电弧放电或火花放电光源和电感耦合等离子体光源。分光系统的主要作用是把来自光源的不同波长的辐射进行分光,即按波长顺序进行空间排列得到光谱。常用的仪器是棱镜光谱仪、光栅光谱仪和光电直读光谱仪。测光系统的作用是对光谱进行测定记录。早期的原子发射光谱仪采用感光胶片将原子的各条发射谱线记录下来(照相测光),因此也称摄谱仪;中期采用光电倍增管测光;现代先进的检测系统则采用阵列检测器。

光谱定性分析是根据某元素的特征谱线是否出现来判断试样中某元素的存在。每种元素可以发射多条谱线,谱线强度有强有弱,分析时一般选用最灵敏线(谱线强度最大的谱线),另外谱线的强度与被测试样中的元素浓度有关。当元素浓度降低时,有些谱线将消失,最后消失的谱线为最灵敏线。定性分析时,并不要求对元素的每条谱线都进行鉴别,一般只需根据 2～3 条元素的灵敏线就可确定该元素的存在与否。将试样用适当的方法激发发光,所得到的光谱线与铁的标准波长比较,从它的位置可以推断被测元素的存在与否。谱线的强度与试样中被测元素的浓度有关,因此根据谱线的强度来确定元素的含量。在一定的条件下,谱线强度和元素含量有关,其表达式如下:

$$I = ACb$$

式中:I 为被测元素谱线强度;A 为常数;C 为被测元素的含量;b 为自吸收系数。常数 A 与试样的组成、蒸发、激发过程等因素有关。自吸收系数 b 与谱线自吸收

性质有关，自吸收越大，b 值越小，当待测元素浓度很低时，谱线无自吸收时，$b=1$。当实验条件一定，被测元素浓度在一定范围内，谱线的强度与待测元素的浓度呈线性关系。为消除工作条件变化对实验结果的影响，常采用内标法。根据待测元素光谱线的强度与已知浓度的标准试样的光谱线进行比较的结果，可以测得未知试样中待测元素的浓度。用原子发射光谱直接检验毒品的较少，但随着毒品品种的增加，以及添加剂的增多，原子发射光谱将会起到应有的作用。

2）原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法即原子吸收分光光度法，它是基于物质所产生的原子蒸气对特定谱线（为待测元素的特征谱线）的吸收作用来进行定量分析的一种方法。原子吸收光谱借助原子吸收光谱仪进行测定。先将待测定试液喷射成雾状进入燃烧火焰中，使其挥发并离解成原子蒸气，再用该元素的空心极灯做光源，它辐射出具有一定波长的特征谱线的光，当通过一定厚度待检物原子蒸气时，部分光被蒸气中基态原子吸收而减弱，通过单色器和检测器测得特征谱线的光被减弱的程度，求得试样中待测元素的含量。

B.7 荧光分析法

荧光分析法是根据物质的分子荧光光谱进行定性，以荧光强度进行定量分析的一种方法。荧光分析法灵敏度高，可以达到 10^{-6} 量级。使用时要考虑环境的影响因素，不同溶剂、温度、pH 值以及噪声都会对测量结果有影响，但有时也可以在特殊情况下使用这些影响因素。以测量吗啡和可待因为例，用 285 nm 的紫外光激发吗啡和可待因产生荧光的特征峰在 350 nm。吗啡在 pH 值为 1～3 的溶液中荧光强度最大，而在 pH＝12 的溶液中荧光几乎完全消失。可卡因在 0.5 mol/L H_2SO_4 中荧光强度与相同浓度的吗啡差别不大，但是在碱性溶液中并不减弱，利用这一特性可以同时测定它们的含量。具体方法是分别测定 pH＝1 和 pH＝12 的混合物的荧光强度，由 pH＝12 溶液的荧光强度测定出可待因的含量。再由可待因的含量计算它在 pH＝1 溶液中的荧光强度，从而差减出吗啡在 pH＝1 溶液中的荧光强度，从标准曲线求得吗啡的含量。

参考文献

[1] 公安部禁毒局. 2013中国禁毒报告[EB/OL].(2013-06-07)
http://www.mps.gov.cn/n16/n80209/n80481/n804535/3815337.html.
[2] 王迎春. 毒品查缉方法应用综述[J]. 铁道警官高等专科学校学报,2011,21(4):55-57.
[3] 金洁,尤晓明. 现场毒品探测技术解析[J]. 云南警官学院学报,2011(6):31-35.
[4] 肖坤祥,金大志,向伟. 中子发生器及在安全监测中的应用[C]. 重庆:全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集,2011:571-576.
[5] 复旦大学,清华大学,北京大学. 原子核物理实验方法[M]. 上海:原子能出版社,1981.
[6] 张洁,郭大鹏,李灵锋,等. 芯片级非对称场离子迁移谱技术检测爆炸物和毒品[J]. 分析科学学报,2013,29(3):302-306.
[7] 吕勇杰. 离子迁移谱技术及其在毒品和爆炸物检测中的应用[D]. 上海:华东师范大学,2006.
[8] LAWRE-NCE A H. Ion mobility spectrometry/mass spectrometry of some prescription and illicit drugs [J]. Anal Chem., 1986,58(6):1269-1272.
[9] 欧阳光. 基于IMS技术双通道离子迁移管的研究[D]. 上海:上海交通大学,2012.
[10] 傅均. 基于嗅觉神经网络的电子鼻仿生信息处理技术研究[D]. 浙江:浙江大学,2009.
[11] 鲁珊珊,李立峰. 气敏传感器的研究现状及发展趋势[J]. 科技信息,2013(3):282-283.
[12] 徐秀明,王俊德,李海洋. QCM和SAW传感器的原理及其在现场检测中的应用[J]. 化学进展,2005,17(5):876-880.
[13] 张覃轶,谢长生,阳浩,等. 电子鼻模式识别算法的比较研究[J]. 传感技术学报,2005,18(3):576-579.
[14] 海铮,王俊. 电子鼻信号特征提取与传感器优化的研究[J]. 传感技术学报,2006,19(3):606-610.
[15] 吴轶轩,颜志国. 电子鼻物联网在社会公共安全中的应用初探[J]. 机电一体化,2011(3):18-22.
[16] 张雨. 易制毒化学品X射线散射探测及其识别算法[D]. 合肥:中国科学技术大学,2011.
[17] 孙柏,李民强,钟煜,等. 能量色散X射线散射实验平台研制及其在违禁品检测中的应用研究[J]. 核技术,2009,32(11):859-863.
[18] 黎钢,谭四平,沈比先. 多层螺旋CT在人体内藏毒筛查中的应用价值[J]. 放射学实践,2009,24(8):866-868.
[19] 霍梅春,陈力,陈晓辉. 基于X射线扫描技术的人体安检解决方案[J]. 警察技术,2012(5):55-57.

[20] 王勇. X射线背散射成像技术在安检中的应用[J]. 中国安防,2012(1):118-121.
[21] 蔡禾,郭雪娇,和挺,等. 太赫兹技术及其应用研究进展[J]. 中国光学与应用光学,2010,3(3):209-222.
[22] 贾燕,李宁,逯美红,等. 太赫兹光谱和成像技术在毒品识别和检测方面的应用[J]. 现代科学仪器,2006(2):41-44.
[23] 和挺,沈京玲. 太赫兹光谱技术在毒品检测中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(9):2348-2353.
[24] 李阳,孙杰燕. 免疫分析方法在毒品检测中的应用与进展[J]. 科学之友,2011(2):6-7.
[25] 孙建斌. 纳米磁性免疫层析技术与致病性病原微生物检测研究[D]. 西安:第四军医大学,2012.
[26] 赵海峰,甘一如. 胶体金免疫层析法检测小分子物质[J]. 农药,2007,46(7):439-446.
[27] 刘建. 利用倏逝波的有效穿透深度推导 Goos-Hnchen 位移[J]. 大学物理,2002(9):2.
[28] 尤晓明,李志豪,郑为建. 被动红外技术用于易制毒化学品蒸气团的探测[J]. 红外技术,2011,33(11):674-677.

[General Information]
书名=毒品现场查缉技术及应用
作者=颜志国，邵杰，成诚等编著
页数=248
SS号=13673438
DX号=
出版日期=2014.07
出版社=东南大学出版社